UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY OCT 12 '61

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER Marburg/Lahn — **JOACHIM STAUFF** Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 177 | August 1961 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering and the Department of Electronics, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yoichi and *Kaoru Yamafuji*, Studies on Dielectric Behaviors in a Series of Polyalkyl-Methacrylates (with 21 figures in 24 details and 4 tables) 97

Aus den Farbenfabriken Bayer AG, Anwendungstechnische Abteilung, Leverkusen-Bayerwerk

Clamroth, R., Messung der visko-elastischen Kennwerte von Kautschuk-Vulkanisaten als Funktion von Frequenz, Amplitude und Mitteldehnung (mit 14 Abbildungen in 22 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 116

Aus dem Institut für Polymere an der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Binder, G. und *F. H. Müller*, Nichtlineare Deformation. I. Stauchung zylindrischer Proben (mit 42 Abbildungen in 59 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen) 129

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Schurz, J. und *K. Windisch*, Rheologische Messungen an Celluloseacetat und Naturkautschuk (mit 6 Abbildungen) 149

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur (India)

Srivastava, Virendra Kumar and *Rama Shanker Rai*, Effect of Dispersion Medium on the Stability of Silver Iodide Sol (with 3 figures and 1 table) 153

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 96 Abbildungen in 124 Einzeldarstellungen und 17 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Gur and *Satyeshwar Ghosh*, Stability of Lyophobic Sols. Part XI. Influence of Non-Electrolytes on the Adsorption of Ions for Hydrous Ferric Oxide Sol (with 7 tables) 155

From the Whirlpool Corporation Research Laboratories, St. Joseph, Michigan (USA)

Schwarz, Werner J. and *George H. Bain*, Preparation of Tagged Sodium Dodecylbenzenesulfonate of High Purity and Specific Radioactivity (with 10 figures) 157

Buchbesprechungen 162

Zur Besprechung eingegangene Bücher 165

Referate 165

Zeitschrift für Ernährungswissenschaft
Journal of Nutritional Sciences
Journal des Sciences de la Nutrition

Unter Mitwirkung namhafter in- und ausländischer Fachwissenschaftler
herausgegeben von Prof. Dr. Dr. **K. Lang**
Direktor des Universitätsinstitutes für physiologische Chemie Mainz

Die Zeitschrift erscheint vorerst viermal jährlich in einzeln berechneten Heften zu je etwa 60 bis 80 Seiten. 4 Hefte bilden einen Band. 1961 erscheint Band 2. Zwanglos erscheinende Supplementa, welche jeweils einem bestimmten Thema gewidmet sind*, ergänzen die Zeitschrift und werden den Beziehern automatisch im laufenden Abonnement mitgeliefert.

Kürzlich erschien Band 2, Heft 2 (Juli 1961): 78 Seiten mit 31 Abb. in 44 Einzeldarst. und 18 Tab. Abonnementspreis DM 12,—, Einzelpreis DM 14,—

Inhaltsübersicht:

H. Brune und *K. Günther*-Göttingen, Zur Frage der Wirksamkeit der Saponine als Antivitamin D

T. Gáti, F. Gelencér, L. Selmeci and *J. Sós*-Budapest, The role of the protein contents of food on Shay ulceration

W. Partmann-Karlsruhe, Aktivierung der ATP-Spaltung im Warm- und Kaltblütermuskel durch Gefrieren und mechanische Verletzung

H. Dam and *F. Christensen*-Copenhagen, Alimentary production of gallstones in hamsters IX

A. Hock und *H. Berger*-Berlin, Einfluß verschiedener Eiweißdiäten auf den ^{131}J-Einbau in die Schilddrüse der Ratte

A. Hock und *H. Weiß*-Berlin, Einfluß von Tetracyclinen auf den Stoffwechsel von ^{35}S-markiertem Methionin in verschiedenen Organen – sowie Buchbesprechungen.

*Supplementum 1: **Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels.** Herausgegeben von W. Auerswald-Wien. VIII, 156 Seiten mit 23 Abb. und 3 Tab. 1961. Abonnementspreis DM 30,—, Einzelpreis DM 36,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 177 August 1961 Heft 2

From the Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering (*), *and the Department of Electronics, Faculty of Engineering* (**), *Kyusyu University, Fukuoka (Japan)*

Studies on Dielectric Behaviors in a Series of Polyalkyl-Methacrylates

By Yoichi Ishida (*) *and Kaoru Yamafuji* (**)

With 21 figures in 24 details and 4 tables

(Received September 23, 1960)

Introduction

Many workers have investigated a series of methacrylic polymers. *Deutsch*, *Hoff* and *Reddish* (1) measured the dielectric properties of α-substituted acrylic ester polymers and succeeded in representing the dielectric behaviors of these polymers by the contour maps in which ε'' or tan δ is plotted against both frequency and temperature. *Thurn* and *Würstlin* (2) showed the temperature dependences of the locations of the two absorptions in polymethyl methacrylate. After that *Strella* and *Zand* (3) measured polyethyl methacrylate and polybuthyl methacrylate and showed that the time-temperature superposition principle cannot be applied to these data. Recently *Brouckère* and *Offergeld* (4) measured several kinds of polyalkyl methacrylates and reported that the apparent activation energy for the β-absorption increases with the length of the alkyl side group so far as the side group is the normal alkyl group. According to *Mikhailov* (5), however, the apparent activation energy is independent of the length of the side group. Besides, the apparent activation energy for the polymer with secondary ester group is larger than that for the polymer with normal ester group in the result of *Brouckère* and *Offergeld* (4), which seems to be inconsistent with the result of *Mikhailov* (5). In order to resolve the controversial nature of the experimental data available at present, further studies on the dielectric properties of a series of methacrylic polymers have been planned.

While the α-absorptions of these polymers are attributed to the segmental rotational or translational micro-*Brownian* motions of the main chains, the β- and γ-absorptions of these polymers are inferred to be related to the micro-*Brownian* motions of their long flexible dipoles. However, no theoretical investigation with respect to the dielectric relaxations of these polymers has been made up to now. Hence the α- and β-absorptions of these polymers are investigated theoretically with the aid of the "site model" developed by *Hoffman* et. al. (6). Furthermore, the behaviors of the static dielectric constants of these polymers in the vicinities of their glass transition temperatures are discussed in Appendix I.

Experimentals

Polymethyl methacrylate (PMMA), polyethyl methacrylate (PEMA), polyisobuthyl methacrylate (PIBMA), polynonyl methacrylate (PNMA) and polycyclohexyl methacrylate (PCMA) were used in this study and prepared by a process known to give the atactic polymers. In order to separate some monomer and some low molecular weight material contained in those polymers, they are resolved in chloroform and reprecipitated by adding methanol. The films of the polymers are prepared by solvent casting, where chloroform is used as the solvent. In order to remove the trace of solvent remaining in these films, the films set in the frames had been kept at the temperature 80° C, higher than T_g of each sample under 10^{-3} mm Hg, until the decreases of weights of the films could not be observed.

The densities of these samples at 20° C are shown in table 1.

Table 1

The densities of the samples at 20° C

polymer	density
PMMA	1.233
PEMA	1.137
PBMA	1.054
PIBMA	1.041
PCMA	1.103
PNMA	0.970

The method of measurement is similar to the one already referred to in the previous report (7).

Results

The frequency dependences of ε' 's and ε'' 's at various fixed temperatures for PMMA, PEMA, PBMA, PIBMA, PCMA and PNMA are shown respectively in figures 1 to 12.

In the case of PMMA, as shown in figs. 1 and 2, the β-absorption can be observed and the α-absorption seems to be not observed at first sight. The α-absorption is, however, inferred to come into the possible frequency range of measurements at 136.8° C, because the decrease of ε' with increasing frequency shows the two steps in fig. 1. It is considered that the first decrease corresponds to the α-absorption and the second decrease corresponds to the β-one. But, in the loss curve at 136.8° C, the α-absorption is overlapped by the increase of ε'' due to the ionic conduction and hence it cannot be observed obviously.

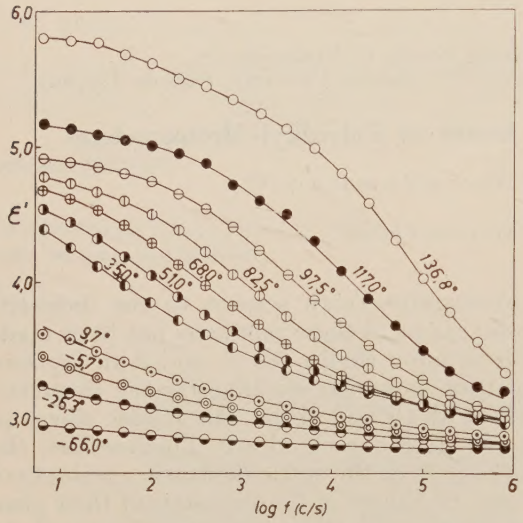


Fig. 1. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PMMA

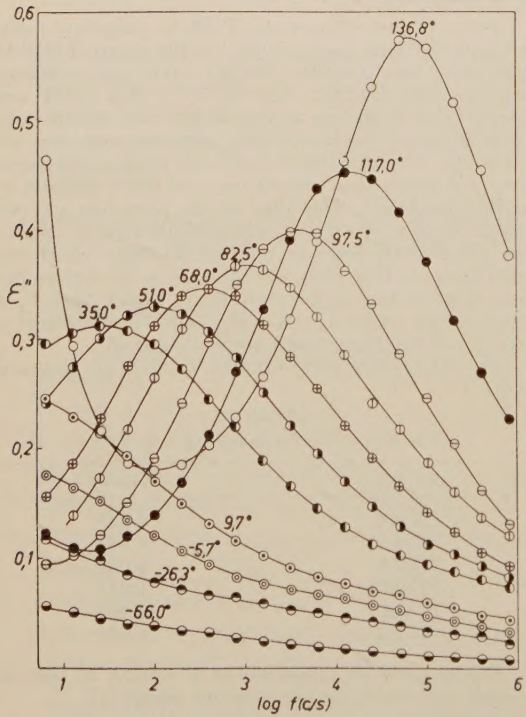


Fig. 2. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PMMA

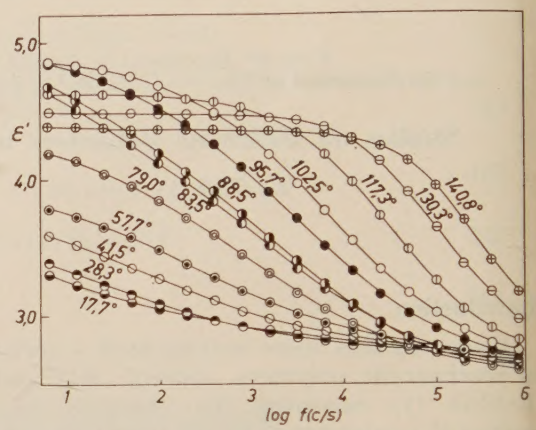


Fig. 3. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PEMA

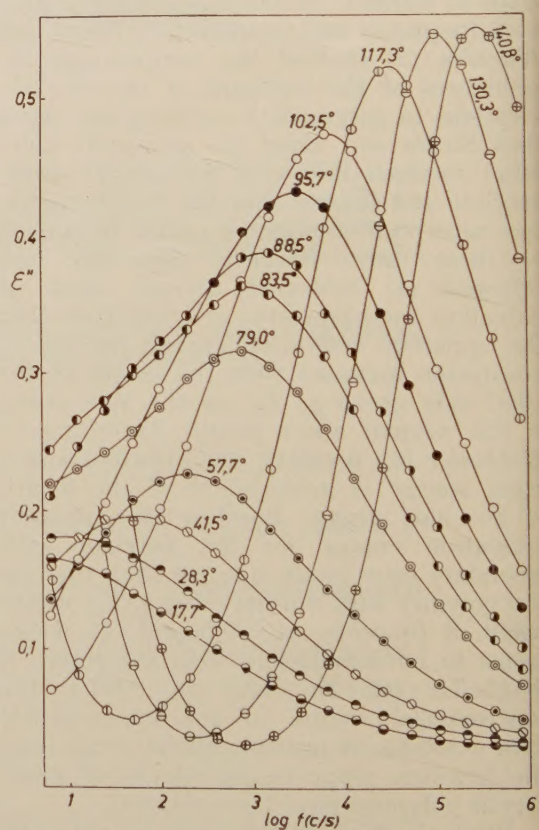


Fig. 4. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PEMA

In the case of PEMA (see figs. 3 and 4), the loss peak of the β-absorption comes into the range of the measurement with increasing temperature, and the α-absorption also appears in the range of measurement, that is, in the loss curves at 83.5° C and 88.5° C, the α-absorption can be observed as shoulders in the lower frequency range. The α-loss peak moves more rapidly than the β-loss peak with increasing temperature, and hence the α-loss peak becomes difficult to distinguish from the β-loss peak.

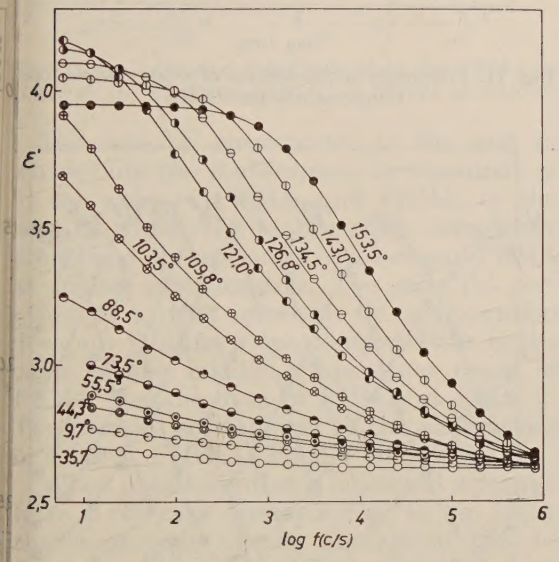


Fig. 5. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PCMA

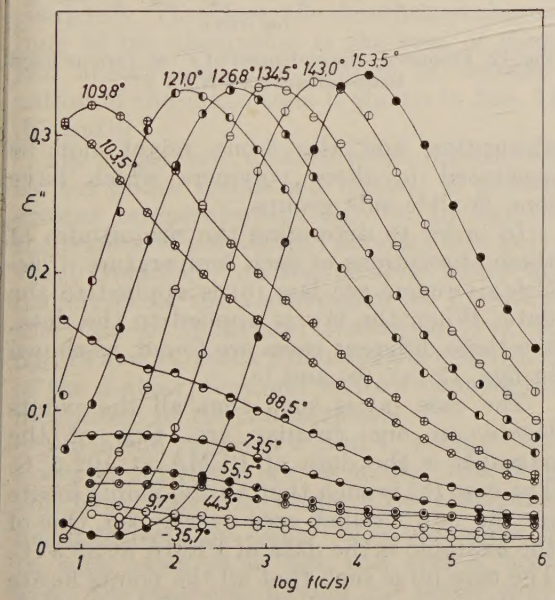


Fig. 6. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PCMA

In the case of PCMA (see figs. 5 and 6), the loss curves at −35.7° C, 9.7° C and 44.3° C show the shoulders in the higher frequencies, which are inferred to be caused by the γ-absorption. The β-loss peak seems to appear at 44.3° C, although only the high

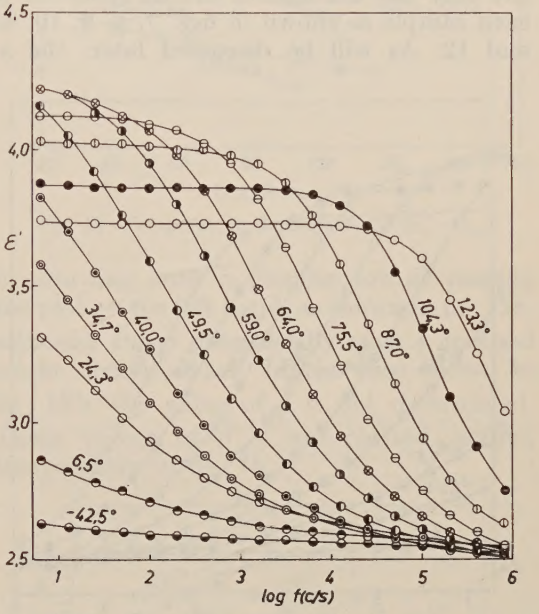


Fig. 7. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PBMA

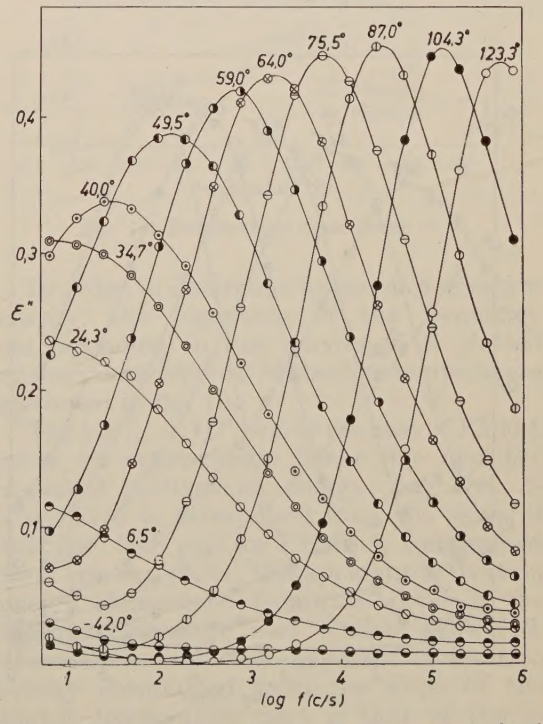


Fig. 8. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PBMA

frequency side of the loss peak is observed. The α-loss peak comes into the range of the measurement at 103.5° C, and then the β-loss peak becomes indistinguishable from the α-absorption.

In the case of PBMA, PIBMA and PNMA, the only one absorption can be observed in each sample as shown in figs. 7, 8, 9, 10, 11 and 12. As will be discussed later, the α-absorption and the β-one might not be separated in these polymers which have long flexible side groups.

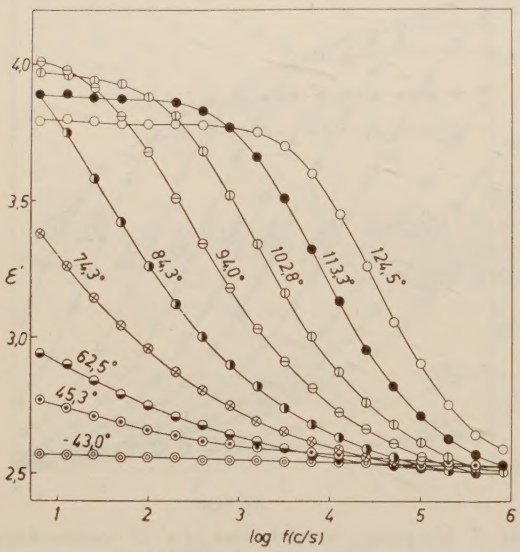


Fig. 9. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PIBMA

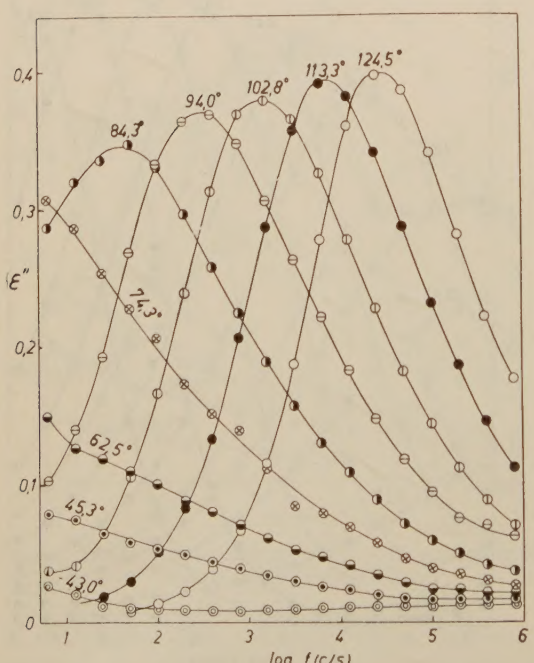


Fig. 10. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PIBMA

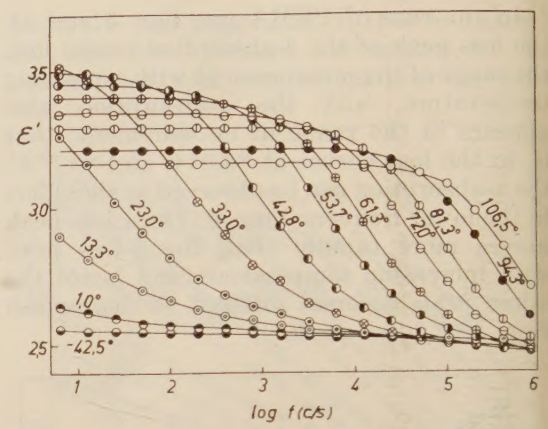


Fig. 11. Frequency dependencies of ε' at various fixed temperatures for PNMA

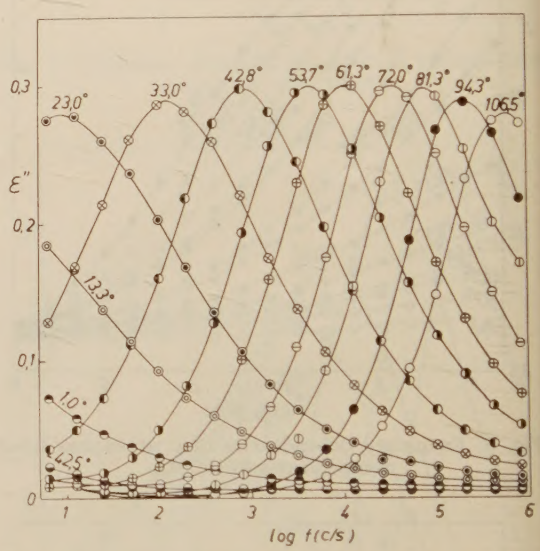


Fig. 12. Frequency dependencies of ε'' at various fixed temperatures for PNMA

In order to determine the magnitudes of these absorptions at each temperature, *Cole-Cole*'s circular arc law (8) is applied to the data. When the law is applied to the data, the three different cases are found, as shown in figs. 13 (a), (b) and (c).

The case (a) is such that all the points locate on one circular arc. One of the example is the data of PEMA at 102.5° C. The case (b) is such that all the points locate on the two circular arcs overlapped. One of the example is the data of PEMA at 88.5° C. The case (c) is such that all the points locate on the asymmetrical arc. One of the example is the data of PNMA at 42.8° C.

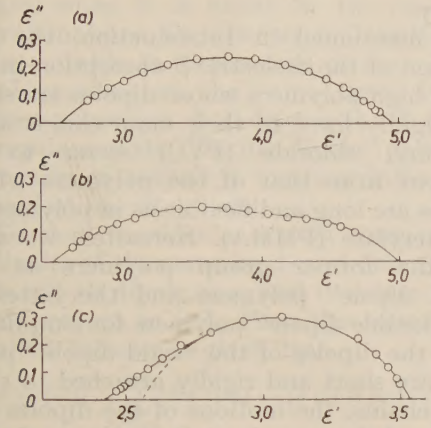


Fig. 13. Examples of *Cole-Cole*'s plots. (a) PEMA at 102.5° C. (b) PEMA at 88.5° C. (c) PNMA at 42.8° C.

The case (a) corresponds to the case in which only the β-absorption is measured as in the cases of PMMA, and PEMA, or the case in which the α-absorption completely joins the β-absorption as in the case of PEMA at higher temperatures. The case (b) corresponds to that in which the α-absorption does not join the β-one completely as in the cases of the middle temperature range of PEMA and the data of PMMA at 136.8° C. The case (c) corresponds to the absorptions in PBMA, PIBMA, PNMA and PCMA.

When one absorption is measured separately as in the case corresponding to fig. 13(a), the magnitude of the absorption can be determined easily. In the cases of (b) and (c), however, the magnitudes of the α- and β-absorptions cannot be determined independently. Therefore, the determined magnitude of the absorption is the sum of these two absorptions. The method of determination of the magnitude is shown in figs. 13 (b) and (c).

The magnitude of absorption determined by the above mentioned method is plotted against temperature in fig. 14. In fig. 19, the results of polymethyl acrylate and polyvinyl acetate (9) are also plotted, where the magnitude of the α-absorption for PMMA is the data of *Saito* and *Nakajima* (10). In figs. 14 and 19, suffix β denotes the magnitude of the β-absorption and suffix α denotes the magnitude of the α-absorption.

When the values of ε' and ε'' satisfy *Cole-Cole*'s circular arc law as in fig. 13a, it is able to represent the shape of the absorption quantitatively by using *Cole*'s parameter $\bar{\beta}$. In such cases as in figs. 13b and c, however, the authors, having no better way, adopt the value of $\bar{\beta}$, which was determined

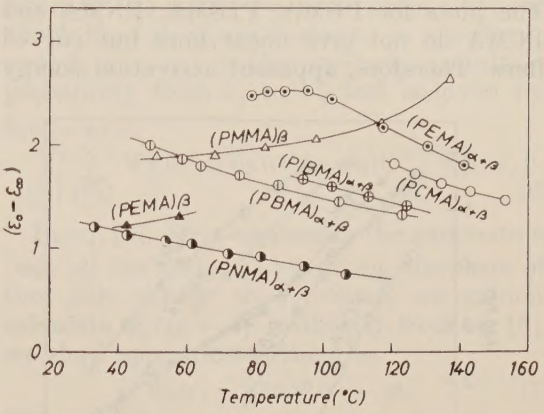


Fig. 14. Temperature dependence of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$

by drawing such a circular arc as passing the plot on the left hand, as shown in fig. 13c, although the $\bar{\beta}$ obtained by such a method might not be exact. In the case shown in fig. 13b, the value of $\bar{\beta}$ is not determined. These values of $\bar{\beta}$'s are plotted against temperature in fig. 15.

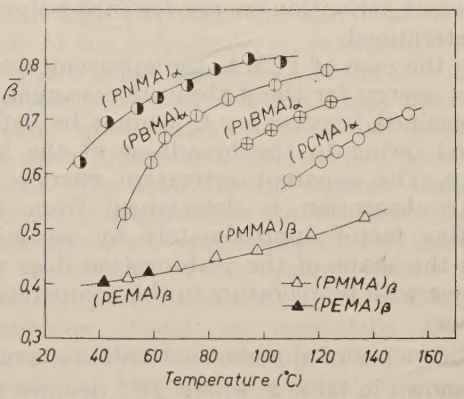


Fig. 15. Temperature dependence of $\bar{\beta}$

In order to determine apparent activation energy, the logarithm of the frequency corresponding to loss maximum is plotted against the reciprocal of absolute temperature as shown in fig. 16.

The $\log f_m - 1/T$ plot in the case of PMMA gives an approximate linear line and the apparent activation energy for the β-absorption is determined from the slope of this line. The plot for PEMA is constructed from the two parts. The apparent activation energy determined from the slope of the lower temperature part is that of the β-absorption and the apparent activation energy determined from the slope of the higher temperature part is that of the β-absorption which is modified by the α-one.

The plots for PBMA, PIBMA, PNMA and PCMA do not give linear lines but curved lines. Therefore, apparent activation energy

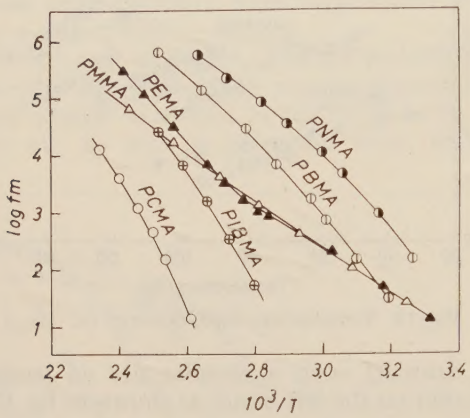


Fig. 16. Plot of log f_m vs. $1/T$

calculated from the slope of log f_m vs. $1/T$ curve depends upon temperature. Here, for convenience' sake, the mean value of apparent activation energy for each polymer is determined.

In the case of PCMA, the apparent activation energy for the β-absorption cannot be determined because log f_m cannot be determined owing to the broadness of the loss curve. The apparent activation energy for the γ-absorption is determined from the shifting factor approximately by assuming that the shape of the γ-absorption does not change with temperature in this temperature region.

The values of apparent activation energies are shown in table 2, where $\Delta H_\gamma^\ddagger$ denotes the

Table 2

The value of the apparent activation energy for each sample

polymer	$\Delta H_\alpha^\ddagger$	$\Delta H_\beta^\ddagger$	$\Delta H_\gamma^\ddagger$	P
PMMA	—	19	—	1.13
PEMA	(50)	18.$_5$	—	1.07
PBMA	29	—	—	1.03
PIBMA	45	—	—	1.03
PCMA	53	—	(10)	1.12
PNMA	23	—	—	1.00

one for the γ-absorption, $\Delta H_\beta^\ddagger$ denotes the one for the β-absorption and $\Delta H_\alpha^\ddagger$ denotes the one for the α-absorption in the tail of which the small β-absorption joins as treated in the Discussion.

Theory

As mentioned in Introduction, the mechanism of the dielectric β-absorption in the linear high polymers whose dipoles are short and rigidly fixed to their main chains as in polyvinyl chloride (PVC) seems to be different from that of the polymers whose dipoles are long and flexible as in polymethyl methacrylate (PMMA). Hereafter, we shall call the former group polymers as the "rigid dipole" polymers and the latter as the "flexible dipole" polymers for simplicity. Since the dipoles of the "rigid dipole" polymers are short and rigidly attached to their main chains, the motions of the dipoles can be regarded approximately as those of their main chains. Thus the dielectric β-absorptions in these polymers may be attributed to the small distortions of the main chains in the vicinity of their quenched positions. On the other hand, since the dipoles of the "flexible dipole" polymers are long and flexible, their micro-*Brown*ian motions would be active even below the glass transition temperature, T_g. In fact, the calculated values for the activation energies for such motions of these polymers are in good agreement with the observed data for the β-absorptions. (Cf. Appendix II.) Therefore, the dielectric β-absorptions of these "flexible dipole" polymers would be due to the micro-*Brown*ian motions of their long dipoles.

The dielectric β-absorptions in the "rigid dipole" polymers are investigated semi-phenomenologically in the preceding paper (11). The agreements between the theory and the observations are so satisfactory that the mechanism of the β-absorption for the "rigid dipole" polymer seems to be confirmed. However, the theory can be applicable only to the β-absorptions far below T_g, though it is desired that the theory of the dielectric relaxations can explain both the α- and β-absorptions of these two group polymers simultaneously even at the temperatures near T_g. Several general formulations of the dielectric relaxations have been proposed since *Kronig*'s work (12), but the direct applications of them to the dielectric relaxations in the solid high polymers seem to be extremely difficult because of the complexity of their structures. Thus the theoretical approach from some appropriate models also would be useful at the present stage. Recently, *Hoffman* and his co-workers (6) investigated the dielectric relaxations by means of the so-called "site model". Though their treatment may not be entirely satis-

actory since it is based on the one-body pproximations, the "site model" itself seems o be suitable to discuss two or more kinds f absorptions at the same time. In the resent paper, we shall discuss the dielectric bsorptions of the "flexible dipole" polymers, specially of polyalkyl methacrylates, with he aid of the site model.

We shall consider a system composed of V dipoles of the same kind, and describe the tate of j-th dipole as s_j and the state of the whole system as $\{s_j\}$. Then the equation of detailed balance is given by

$$\frac{\partial}{\partial t} W_N(\{s_j\}) = \sum_{\{s'_j\}} [\Phi_N(\{s_j\} \leftarrow \{s'_j\}) W_N(\{s'_j\}) - \Phi_N(\{s'_j\} \leftarrow \{s_j\}) W_N(\{s_j\})], \quad [1]$$

where $W_N(\{s_j\})$ is the probability for which the system is staying in a state $\{s_j\}$, and $\Phi_N(\{s'_j\} \leftarrow \{s_j\})$ is the transition probability from $\{s_j\}$ to $\{s'_j\}$. The general solution of eq. [1] in the absence of the external electric field is, as is well known, written in the following form:

$$W_N(\{s_j\}) = W_N^{\circ}(\{s_j\}) + \sum_{l=1}^{N^2-1} W_N^l(\{s_j\}) \exp(-t/\tau_l), \quad [2]$$

where $W_N^{\circ}(\{s_j\})$ is the equilibrium probability for which the system is stayed in a state $\{s_j\}$, and τ_l is the relaxation time of the l-th mode, which is given by the solution of the following secular equation:

$$\det[\Phi_N(\{s_j\} \leftarrow \{s'_j\}) + \tau^{-1} \delta(\{s_j\}, \{s'_j\})] = 0. \quad [3]$$

In eq. [3], $\delta(\{s_j\}, \{s'_j\})$ is *Kroneker*'s delta and $\Phi_N(\{s_j\} \leftarrow \{s_j\})$ is defined by

$$\Phi_N(\{s_j\} \leftarrow \{s'_j\}) \equiv -\sum{}' \Phi_N(\{s'_j\} \leftarrow \{s_j\}), \quad [4]$$

where the prime for the summation on the right hand side means that the state $\{s'_j\} = \{s_j\}$ is excluded.

The distribution function for the relaxation time τ can be calculated from eq. [3] as a function of the transition probabilities $\Phi_N(\{s'_j\} \leftarrow \{s_j\})$'s. If we consider explicitly a part of the total N dipoles, for instance, the dipoles of a representative chain, and averaged with respect to all the states of the remaining dipoles, the distribution function of τ is also calculated in the similar way. However, we shall not discuss the relaxation time spectrum here, which will be investigated in the following paper. We shall discuss the dielectric absorptions within the limits of the one-body approximation in this paper. Then, we shall reduce eq. [1] to the form of one-body approximation, which is given by

$$\frac{\partial}{\partial t} W(s_j) = \sum_{s'_j} [\Phi_1(s_j \leftarrow s'_j) W(s'_j) - \Phi_1(s'_j \leftarrow s_j) W(s_j)], \quad [5]$$

where $W(s_j)$ is the one-body probability for which the j-th dipole is stayed in a state s_j, and $\Phi_1(s'_j \leftarrow s_j)$ is the one-body transition probability from s_j to s'_j and is given by

$$\Phi_1(s'_j \leftarrow s_j) = \sum_{\{s_j\}}{}' \sum_{\{s'_j\}}{}' W_N(\{s'_j\}) \Phi_N(\{s'_j\} \leftarrow \{s_j\}) \Big/ \sum_{\{s'_j\}}{}' W_N(\{s'_j\}). \quad [6]$$

In eq. [6], $\sum'_{\{s_j\}}$ represents the summation over all the states $\{s_j\}$'s fixing the state of the j-th dipole to s_j. Since we cannot calculate $\Phi_1(s'_j \leftarrow s_j)$'s directly from eq. [6], we shall approximate them as

$$\Phi_1(s'_j \leftarrow s_j) \simeq \Phi(s'_j \leftarrow s_j) \quad [7]$$

and

$$\Phi(s'_j \leftarrow s_j) \equiv C \exp[-\Delta F^{\ddagger}(s'_j \leftarrow s_j)/\varkappa T], \quad [8]$$

where $\Delta F^{\ddagger}(s'_j \leftarrow s_j)$ denotes the activation free energy in the transition from the state s_j to s'_j, and C is the normalization constant, $\varkappa$ the *Boltzmann* constant, T the absolute temperature.

Since both the α- and β-absorptions are attributed to the micro-*Brown*ian motions of the dipoles in the amorphous part of the linear high polymer, the specification of a state of the j-th dipole, s_j, is expected to be far more complicated than in the case of the crystal. We shall assume that there are several quasi-stable orientational positions for each dipole and call each of them the "site". We shall further assume that the relative configurations among these sites of each dipole are approximately the same for all the dipoles of the system. While many authors have discussed whether the glass transition would be essentially thermodynamical or not, the definite conclusion about the essential character of the glass transition seems to have not yet been established.

However, the glassy state below and near T_g would not be in completely thermodynamical equilibrium but in quasi-thermodynamical equilibrium according to our opinion. The transition probabilities of the system among these quasi-thermodynamical equilibrium states are, of course, extremely smaller than the transition probabilities of the dipoles among the sites. Any calculated physical quantity is, therefore, the quantity in a quasi-thermodynamical equilibrium state and must be averaged over all the quasi-thermodynamical equilibrium states in order to obtain the physically significant quantity. We have, however, no information about the probability for which the system is stayed in a quasi-thermodynamical state.

Moreover, in the amorphous state, while the configurations of the dipoles seem to have fairly disordered appearance on the whole, the dipoles would be in relatively regular arrangement if we pay our attention only to the local situations. Then we shall assume here that the dipoles are in the "locally" thermodynamical equilibrium state and omit the averaging process over all the quasi-thermodynamical equilibrium states. We can easily show that the above assumption does not bring about any serious effect to the characters of the calculated results. Thus the state s_j is specified by k which denotes the number of the k-th site, where we have taken into account the fact that the state s_j is independent of j within the limits of one-body approximation. Then eq. [5] is reduced to

$$\frac{\partial}{\partial t} W(k) = \sum_{k'} [\Phi(k \leftarrow k') W(k') - \Phi(k' \leftarrow k) W(k)] \,. \quad [9]$$

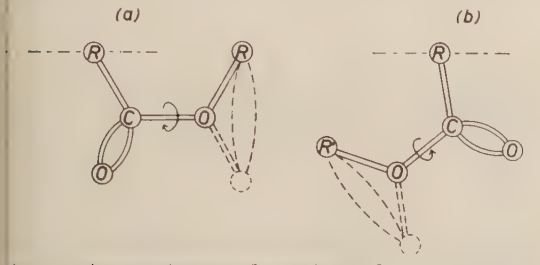
Polyalkyl methacrylate has two kinds of dipoles; that is, the methyl group and the ester group. While methyl groups are short and fixed to the main chains rigidly, ester groups are long and attached loosely. Since the translational and rotational micro-*Brown*ian motions of the main chains are quenched far below T_g, only the micro-*Brown*ian motions of the ester groups would be active in this temperature range. However, the motions of these groups would be constrained severely due to the quenching of the motions of main chains and, as mentioned above, such constrained micro-*Brown*ian motions of these ester groups seem to bring about the β-absorptions in these polymers.

As the temperature becomes higher and approaches to near T_g, the micro-*Brown*ian motions of main chains begin to get loose, which affects the motions of ester groups and changes the behaviour of the β-absorption remarkably. At the same time, the other modes of the micro-*Brown*ian motions of ester groups, which would be caused by the segmental motions of the main chains, become more and more active near T_g together with the orientational motions of methyl group dipoles. The α-absorptions in these polymers would be attributed to these motions.

In the amorphous part, from which the α- and β-absorptions derive themselves, it would be expected that the "site" cannot be defined clearly as in the crystal. However, some number of the quasi-equilibrium positions for the dipole orientation may still exist in the amorphous part and it would be permissible to regard them approximately as the "sites". Though the difference between the amorphous and the crystalline parts would consist in the fact that whether the configurations of the dipoles are regular or not, the relative arrangement among the sites of each dipole would be nearly the same both in the amorphous and the crystalline parts because the arrangement is settled mainly by the valence angles among the chemical bonds. Here and hereafter, the term "dipole" denotes the composite dipole of the ester group. The dipole moment of the methyl group is only 0.4×10^{-18} esu or so (13) and hence its contribution to the dielectric absorption could be neglected compared with that of the ester group which has the dipole moment 1.7×10^{-18} esu or so (13).

The number of sites would be considerably large because the dipoles are bound each other with the chain and the α-absorption is caused by the cooperative micro-*Brown*ian motions of many dipoles. However, it would be enough for obtaining only the qualitative results to approximate the actual situations by the simplified model in which the number of sites is far more decreased than in the actual case. In the mechanical case, the micro-*Brown*ian motions of the alkyl-groups at the end of the ester groups are inferred to bring about the γ-absorptions if they are sufficiently long (14). Though the dipole moment of the alkyl-group at the end of the ester group is small, the γ-absorption might be also observable in the dielectric case. Then the motions of the alkyl-groups at the end of the ester groups would be fairly active at the temperatures in which the β-absorption is observed. Hence the configurations sketched in fig. 17 would be appropriate for the sites of the β-absorptional motions, which we shall denote as sites 1 and 2. Though the "local" torsions of the main chains would be also active even below T_g, we shall take into account these motions implicitly by improving the values of the dipole moment and the activation energy appropriately. (Cf. Discussions and Appendix II.) Within the limits of the one-body approximation, it would be enough to replace the behaviors of the dipoles in the segmental motions by the averaged ones. Thus we will, for simplicity, choose the sites for the α-absorptional motions such that they are the symmetrical configurations of

ne sites 1 and 2 with respect to the chain ne in fig. 17. We shall call the partners of ne sites 1 and 2 as the sites 4 and 3, re-pectively. There are, of course, the differ-nces among the energy levels of these sites ue to the configurations of the surrounding ipoles, though these sites are seen as quivalent in fig. 17. These energy differences



ig. 17. Appropriate configurations of the sites in the nicro-*Brownian* motions of the ester group at lower emperatures. *R* represents the main chain, which is erpendicular to the plane. *R'* represents the side alkyl roup. Although we have no information which of the onfigurations (a) and (b) is of lower energy level, we hall choose the lower energy site of (a) and (b) is as the site 1 and another as the site 2

re usually of the order of everal hundred cal/mol (15). We shall choose the site 1 as he site of the lowest energy evel among these sites for onvenience.

In our simplified model, he activation energies for ite 1 $\rightleftarrows$ site 2 and site 3 $\rightleftarrows$ ite 4 are small enough to be ctive below T_g, while those or site 1 or 2 $\rightleftarrows$ site 3 or 4 re very large because these ransitions are impossible ithout being followed by the rotational and ranslational motions of main chains. Then he following relation among the transition robabilities is derived at once:

$$\Phi(1 \rightleftarrows 2), \Phi(3 \rightleftarrows 4) \gg \gg \Phi(1 \rightleftarrows 3), \Phi(1 \rightleftarrows 4), \Phi(2 \rightleftarrows 3), \Phi(2 \rightleftarrows 4) . \quad [10]$$

For convenience of the calculation, we hall express the transition probabilities mong sites as

$$\begin{aligned} &\Phi(2 \to 1) \equiv \lambda && \Phi(3 \to 2) \equiv \lambda' \varrho \gamma \\ &\Phi(1 \to 2) \equiv \lambda \gamma && \Phi(2 \to 3) \equiv \lambda' \varrho \delta \\ &\Phi(4 \to 3) \equiv \lambda && \Phi(4 \to 1) \equiv \lambda' \\ &\Phi(3 \to 4) \equiv \lambda \varrho \gamma && \Phi(1 \to 4) \equiv \lambda' \varrho \gamma \delta , \end{aligned} \quad [11]$$

where γ, δ and $\varrho\gamma$ are the quantities whose values are between 0 and 1. The transition probabilities among the sites are schematically sketched in fig. 18. As will be seen in Appendix II, the calculations to obtain the detailed values of γ, δ and $\varrho\gamma$ seem to be extremely difficult. We can only show that the order of the activation energies on the left hand side in eq. [10] is experimentally and theoretically $10 \sim 25$ kcal/mol or so and the right hand side is experimentally $50 \sim 100$ kcal/mol or so. Although $\Phi(1 \rightleftarrows 3)$ and $\Phi(2 \rightleftarrows 4)$ are the quantities whose magnitudes are of the order of λ', they are neglected for convenience of the calculation since they are corresponding to the transitions in which the α- and β-absorptional motions occur at the same time and hence would be still smaller compared with other small quantities of the order of λ' such as $\Phi(1 \rightleftarrows 4)$. The result remains practically unchanged for this neglect, which can be easily shown by the actual calculations involving these quantities.

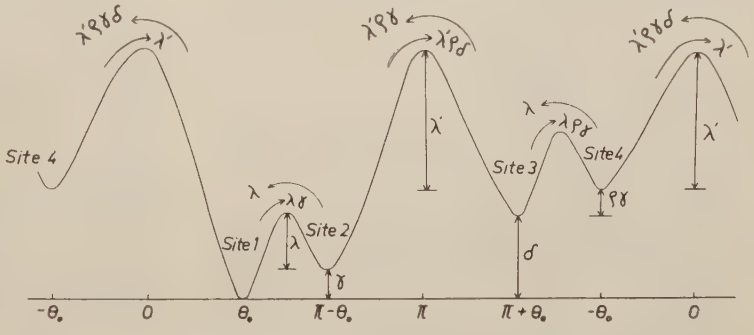


Fig. 18. The schematic graph for the transition probabilities among the sites

Inserting eq. [11] into eq. [9], the solutions of these linear equations are given by the following form:

$$W(k) = W_0(k) + \sum_{l=1}^{III} W_l(k) \exp(-t/\tau_l) , \qquad k = 1, 2, 3, 4 , \quad [12]$$

where $W_0(k)$ is the equilibrium probability of staying the concerning dipole in the k-th site in the absence of the external electric field. The τ_l is the relaxation time of l-th mode and is given by a solution of the following secular equation:

$$\begin{vmatrix} -\tau^{-1} + \lambda\gamma + \lambda'\varrho\gamma\delta & -\lambda & 0 & -\lambda' \\ -\lambda\gamma & -\tau^{-1} + \lambda + \lambda'\varrho\delta & -\lambda'\varrho\gamma & 0 \\ 0 & -\lambda'\varrho\delta & -\tau^{-1}\lambda\varrho\gamma + \lambda'\varrho\gamma & -\lambda \\ -\lambda'\varrho\gamma\delta & 0 & -\lambda\varrho\gamma & -\tau^{-1} + \lambda + \lambda' \end{vmatrix} = 0 . \quad [13]$$

Since the ratio of λ to λ' is extremely large if the temperature is not much higher than T_g, it is enough to reserve only the first order terms of the expansions of τ's in the power series of λ'/λ. Then the three eigenvalues of the secular equation, eq. [13], are given by

$$\tau_{\mathrm{I}}^{-1} = \lambda(1+\gamma), \qquad \tau_{\mathrm{III}}^{-1} = \lambda(1+\varrho\gamma), \quad [14]$$

and

$$\tau_{\mathrm{II}}^{-1} = 2\lambda'\varrho\gamma\left\{\frac{\delta}{1+\gamma}+\frac{1}{1+\varrho\gamma}\right\}. \quad [15]$$

The remaining eigenvalue is infinite and corresponding to the equilibrium state.

While mode I and mode III contribute to the β-absorption, mode II to the α-absorption because τ_{I}^{-1} and τ_{III}^{-1} are the order of λ and τ_{II}^{-1} is the order of λ' and hence $\tau_{\mathrm{I}}, \tau_{\mathrm{III}} \ll \tau_{\mathrm{II}}$.

The ratio of $W_l(k)$ to $W_l(k')$ can be easily calculated by inserting eq. [12] into eq. [9] and with the aid of eq. [11] together with the normalization condition for $W(k)$'s:

$$\sum_{k=1}^{4} W(k) = 1. \quad [16]$$

Reserving only the first order terms in the expansions by means of λ'/λ, the results become

$$\begin{aligned}
&\frac{W_{\mathrm{I}}(2)}{W_{\mathrm{I}}(1)} = -1, && \frac{W_{\mathrm{I}}(3)}{W_{\mathrm{I}}(1)} = 0, && \frac{W_{\mathrm{I}}(4)}{W_{\mathrm{I}}(1)} = 0,\\
&\frac{W_{\mathrm{II}}(2)}{W_{\mathrm{II}}(1)} = \gamma, && \frac{W_{\mathrm{II}}(3)}{W_{\mathrm{II}}(1)} = -1-\frac{1-\varrho}{1+\varrho\gamma}\gamma, && \frac{W_{\mathrm{II}}(4)}{W_{\mathrm{II}}(1)} = -\gamma+\frac{1-\varrho}{1+\varrho\gamma}\gamma,\\
&\frac{W_{\mathrm{III}}(1)}{W_{\mathrm{III}}(3)} = 0, && \frac{W_{\mathrm{III}}(2)}{W_{\mathrm{III}}(3)} = 0, && \frac{W_{\mathrm{III}}(4)}{W_{\mathrm{III}}(3)} = -1.
\end{aligned} \quad [17]$$

If we apply the electric field adiabatically at $t = -\infty$ and remove it suddenly at $t = 0$, $W(k)$ at $t = 0$ equals to the quasi-equilibrium probability under the electric field, $W_0^E(k)$; that is,

$$W(k)_{t=0} = W_0^E(k). \quad [18]$$

If we define $dW_0(k)$ by

$$dW_0(k) \equiv [W_0^E(k) - W_0(k)]/W_0(k), \quad [19]$$

we may assume that

$$dW_0(k) = \exp\left[\vec{\mu}(k)\cdot\vec{E}/\varkappa T\right] - 1, \quad [20]$$

which is corresponding to *Hoffman*'s approximation. This relation is derived by an assumption that the local electric field acting to the j-th dipole, E, is independent of the arrangement of the j-th dipole. Of course this assumption may be valid within the limits of the one-body approximation. However, we must take into account the effect of the arrangement of the neighboring dipoles if we discuss the cooperation phenomena such as the temperature dependence of the static dielectric constant in the vicinity of the glass transition temperature. (See Appendix I). Adopting *Hoffman*'s approximation to $dW_0(k)$, we shall obtain $W_l(k)$'s using eqs. [17], [18], [19] and [20] as

$$\begin{aligned}
W_{\mathrm{I}}(1) &= \frac{1}{1+\gamma}\{\gamma W_0(1)\,dW_0(1) - W_0(2)\,dW_0(2)\},\\
W_{\mathrm{II}}(1) &= \frac{1}{1+\gamma}\{W_0(1)\,dW_0(1) + W_0(2)\,dW_0(2)\},\\
W_{\mathrm{III}}(3) &= \frac{1}{1+\gamma}\left\{\left(1+\frac{1-\varrho}{1+\varrho\gamma}\gamma\right)[W_0(1)\,dW_0(1) + W_0(2)\,dW_0(2)] + (1+\gamma)\,W_0(3)\,dW_0(3)\right\},
\end{aligned} \quad [21]$$

where $dW_0(k)$'s are given by eq. [20].

The total polarization is given by

$$P = \sum_{l=1}^{\mathrm{III}} P_l, \quad [22]$$

where

$$P_l \equiv N\sum_{k=1}^{4}\left\langle\frac{\vec{\mu}(k)\cdot\vec{E}}{E}W_l(k)\right\rangle\exp(-t/\tau_l), \quad [23]$$

and hence the complex dielectric constant becomes (if the electric field is the alternating one with an angular frequency ω) as

$$\varepsilon(i\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N\mu^2}{3\varkappa T}\frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty}\left(\frac{\varepsilon_\infty+2}{3}\right)^2\sum_{l=1}^{\mathrm{III}}\frac{\Delta\varepsilon_l}{1+i\omega\tau_l}, \quad [24]$$

where

$$\Delta\varepsilon_l = 3\sum_{k=1}^{4}\left\langle\frac{\vec{\mu}(k)\cdot\vec{E}}{\mu^2E^2}W_l(k)\right\rangle. \quad [25]$$

In the above equations, *Onsager*'s internal field is adopted to the local electric field E, and $\langle\,\rangle$'s in eqs. [23] and [25] represent the average with respect to the directions of the local electric field $\vec{E}$.

Inserting eqs. [17] and [21] into eq. [23], we can obtain the polarization of each mode as

$$P_{\mathrm{I}} = \frac{N\mu^2 E}{3\varkappa T} 4\, W_0(1) \frac{\gamma}{1+\gamma} \sin^2\theta_0 \exp(-t/\tau_{\mathrm{I}}),$$

$$P_{\mathrm{III}} = \frac{N\mu^2 E}{3\varkappa T} 3\, W_0(1) \frac{\varrho\gamma}{1+\varrho\gamma} \sin^2\theta_0 \exp(-t/\tau_{\mathrm{III}}), \quad [26]$$

and

$$P_{\mathrm{II}} = \frac{N\mu^2 E}{3\varkappa T} 4\{W_0(1)\}^2 \left[\delta(1+\gamma)(1+\varrho\gamma)\cos^2\theta_0 + \delta \frac{(1-\varrho\gamma^2)^2}{(1+\gamma)(1+\varrho\gamma)} \sin^2\theta_0\right] \exp(-t/\tau_{\mathrm{II}}), \quad [27]$$

where $2\Theta_0$ is the vertical angle of the cone which is drawn by the composite dipole of the ester group in the transition between site 1 and site 2. Then the complex dielectric constant is calculated using eqs. [24], [25], [26] and [27] as

$$\varepsilon^*(i\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi N\mu^2}{3\varkappa T} \left(\frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0+\varepsilon_\infty}\right)\left(\frac{\varepsilon_\infty+2}{3}\right)^2 \sum_{l=1}^{\mathrm{III}} \frac{\Delta\varepsilon_l}{1+i\omega\tau_l}, \quad [28]$$

where

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{I}} = 4\, W_0(1) \frac{\gamma}{1+\gamma} \sin^2\theta_0,$$

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{III}} = 4\, W_0(1) \frac{\varrho\gamma}{1+\varrho\gamma} \sin^2\theta_0, \quad [29]$$

and

$$\Delta\varepsilon_{\mathrm{II}} = 4\{W_0(1)\}^2 \left[\delta(1+\gamma)(1+\varrho\gamma)\cos^2\theta_0 + \delta \frac{(1-\varrho\gamma^2)^2}{(1+\gamma)(1+\varrho\gamma)} \sin^2\theta_0\right]. \quad [30]$$

In eqs. [21], [26], [27], [29] and [30], $W_0(1)$ is given by

$$W_0(1) = (1+\gamma+\delta+\delta\varrho\gamma)^{-1}. \quad [31]$$

As mentioned previously, $\Delta\varepsilon_{\mathrm{I}}$ and $\Delta\varepsilon_{\mathrm{III}}$ contribute to the β-absorption, while $\Delta\varepsilon_{\mathrm{II}}$ to the α-absorption.

Discussion

The existence of the two absorptions in PMMA has been shown by many authors (1, 4, 5). According to them, the α-absorption is attributed to the segmental rotational or translational micro-*Brownian* motions of the main chains and the β-absorption to the micro-Brownian motions of the side groups.

The authors observed the α- and β-absorptions in PMMA, PEMA and PCMA, whereas only one absorption in each of PBMA, PIBMA and PNMA. *Hoff* et al. (14) reported in the viscoelastic measurement of these polymers that on increasing the length of the normal ester group in the series of methyl, ethyl, n-propyl, and n-buthyl, the β-absorption tended to become less distinct and disappeared finally. According to the measurement of temperature dependence of tan δ at fixed frequency by *Mikhailov* (5), the α-loss peak is smaller than the β-loss peak in PMMA, the two loss peak is comparable in PEMA, the α-loss peaks are much larger than the β-loss peak in PPMA or PIPMA, and finally, the only one absorption is measured in PBMA. It is inferred from these data that the loss peak in PBMA will be the α-loss peak in the tail of which the small β-loss peak hides itself.

Summerizing the results mentioned above, it will be more reasonable to conclude that the one absorption measured in each of PBMA, PIBMA and PNMA is the α-absorption in which the small β-absorption may or may not be included, although *Brouckère* et al. (4) considered the one absorption measured in PBMA or PIBMA as the pure β-absorption which is attributed to the micro-*Brownian* motions of side ester groups.

On the other hand, PCMA shows the β-absorption in the viscoelastic measurement (14) as well as the dielectric measurement. Since the side group of PCMA is not flexible, the reason why such methacrylic polymers with long flexible side groups as PBMA, PIBMA and PNMA show only one absorption seems to be due to the following fact. The introduction of the long flexible side groups severely hampers the mobility of $-CO-O-$ group through the entanglement. Therefore, the activation energy for the micro-*Brownian* motions of side groups would be of the same order as that of the segmental rotational or translational micro-*Brownian* motions of the main chains, and hence the absorption due to the former motions would be involved in the α-absorption, although *Hoff* et al. (14) rejected such an entanglement-mechanism.

In the case of PCMA, the γ-absorption is observed as shown in fig. 6. The location or the activation energy ($\sim$ 10 kcal/mol) of this absorption is similar to that of the γ-absorption measured in viscoelastic observation (14), which is considered to be associated with a molecular rearrangement from "chair" to "boat". While in the viscoelastic measurement (14), PBMA and PIBMA show the γ-absorptions which might be attributed to molecular rearrangements in a limited length of side chain (14), in the dielectric measurement, they do not show

the γ-absorptions. While the γ-absorption of PCMA locates near $-30°$ C, the γ-absorptions of PBMA and PIBMA locate near $-150°$ C. Therefore, the γ-absorption of PCMA is inside of the range of the measurement of the authors, but the γ-absorptions in PBMA, PIBMA and PNMA would be outside of the range of the measurement.

The Magnitude of the Absorption and its Temperature Dependence

The magnitude of the absorption in polyalkyl methacrylate increases with temperature near T_g, takes its maximum at a certain temperature above T_g and then decreases proportionally to $1/T$, although the behavior far below T_g has not yet been observed. The increase of the magnitude of the absorption near T_g has been observed in the cases of the β-absorptions of PMMA and PEMA. Since the magnitude of the α-absorption is much smaller than that of the β-absorption in PMMA (see fig. 14), $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{\alpha+\beta}$ would also increase with temperature near T_g. This increase seems to be observed also in the case of PEMA, though some ambiguity is included in the process determining the static dielectric constant of PEMA. In the other polyalkyl methacrylates, the absorptions can be observed only at the temperatures in which $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{\alpha+\beta}$'s decrease proportionally to $1/T$. The increase of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_{\alpha+\beta}$ near T_g seems to suggest that the configurations of the dipoles below T_g lead to the smaller static dielectric constant than the one at the higher temperature than T_g. Moreover, the increase of the static dielectric constant for the amorphous polymer is gentler than for the crystalline polymer. The above mentioned behavior of the static dielectric constant can be explained qualitatively by our theory. The temperature dependent factors in the magnitudes of the α- and β-absorptions in eq. [28] are γ, δ and $\varrho\gamma$ except the other factor $1/\varkappa T$. (See eqs. [29], [30] and [31].) At lower temperatures than T_g, γ, δ and $\varrho\gamma$ are smaller than unity, respectively, because the relation among the energy levels of each site is $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ by our assumption and because $\gamma = W_0\,(2)/W_0\,(1)$, $\delta = W_0\,(3)/W_0\,(1)$ and $\varrho\gamma = W_0\,(4)/W_0\,(3)$. However, γ, δ and $\varrho\gamma$ should approach to unity near and above T_g since the segmental motions of the main chains begin to be active in this temperature range and hence the differences among the energy levels of each site become to be smaller. Then, both of the magnitudes of the α- and β-absorptions increase with temperature according to eqs. [29], [30] and [31]. After γ, δ and $\varrho\gamma$ reach to unity at the temperatures far above T_g, the magnitudes of the α- and β-absorptions decrease proportionally to $1/T$. The more detailed discussions are developed theoretically in Appendix I, and the gentler increase of the static dielectric constant in the case of the amorphous polymer is shown qualitatively.

At fairly higher temperatures than T_g, the α- and β-absorptions become indistinguishable. The observed absorptions at these temperatures should be, then, the superpositions of both the α- and β-absorptions as mentioned at the beginning of discussion. In fact, the magnitude of the superposition of the α- and β-absorptions becomes

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = \\ = (4\pi N\mu^2/3\varkappa T)\cdot(3\varepsilon_0/[2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty])\cdot([\varepsilon_\infty + 2]/3)^2$$

because γ, δ and $\varrho\gamma$ in eqs. [28], [29], [30] and [31] are equal to unity. If we compare the calculated values for the magnitudes of the absorptions with the observed ones assuming that the dipole moments of all the polyalkyl methacrylates are nearly equal to each other, the agreements are fairly good as shown in table 3.

Table 3

Comparison between the calculated and observed values for the ratios of the magnitudes of the absorptions in the various polyalkyl methacrylates

polymer	(PEMA/ PBMA)	(PEMA/ PIBMA)	(PEMA/ PCMA)	(PEMA/ PNMA)
calculated value	1.3	1.4	1.0	2.2
observed value	1.3	1.3	1.1	2.5

Now we shall consider the ratio of the magnitude of the α-absorption to that of the β-one. This ratio seems to increase in proportion to the length of the ester group in the polyalkyl methacrylate, although we cannot show this ratio quantitatively in our present experiments. This tendency is shown by *Mikhailov*'s data (5). Moreover, it is interesting to notice the marked differences among the static dielectric constants of polymethyl methacrylate (PMMA), polymethyl acrylate (PMA) and polyvinyl acetate (PVAc). These are shown in table 4 and fig. 19.

Table 4

The magnitudes of the absorptions in PMMA, PMA and PVAc

polymer	PMMA	PMA	PVAc
$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha$	0.7 (100° C)	2.0 (45° C)	4.5 (80° C)
$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$	2.0 (100° C)	1.5 (— 15° C)	0.2 (— 10° C)

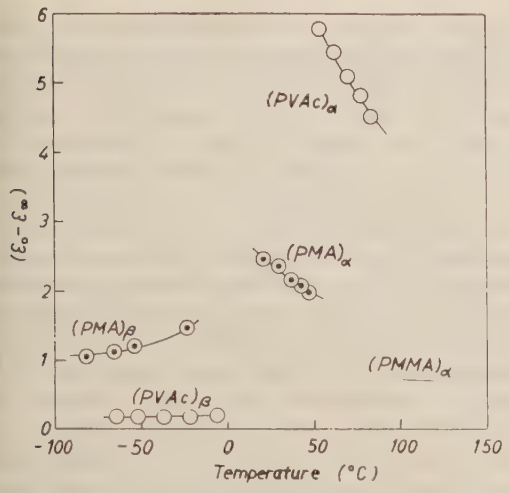


Fig. 19. Temperature dependences of $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ for polymethyl methacrylate, polymethyl acrylate and polyvinyl acetate

The above mentioned tendency and the differences among the ratios of the magnitudes of the absorptions can be understood qualitatively by our theory. The ratio of the magnitude of the α-absorption to that of the β-one is given by the ratio of $\Delta\varepsilon_{II}$ to $(\Delta\varepsilon_I + \Delta\varepsilon_{III})$. (See eqs. [29] and [30].) Since the quantities $\gamma = W_0(2)/W_0(1)$, $\delta = W_0(3)/W_0(1)$ and $\varrho\gamma = W_0(4)/W_0(3)$ are nearly equal to unity respectively, the ratio between the magnitudes of the absorptions is given by

$$\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta} = \frac{\cos^2\theta_0}{\sin^2\theta_0} \cdot \frac{T_\beta}{T_\alpha}, \qquad [32]$$

where T_α and T_β are the temperatures in which the α- and β-absorptions are observed respectively, and $2\Theta_0$ is the vertical angle of the cone which is drawn by the composite dipole of the ester group in the transition between site 1 and site 2.

The more the length of the ester group increases the smaller Θ_0 would become, because the motion of the dipole $-CO\cdot O-$ would become on a smaller scale with the increase of the length of the ester group. Therefore, the ratio $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha$ to $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ increases with the increment of the length of the ester group. (See eq. [32].)

In the case of PMMA, $\Theta_0 \cong 74°$ inferred from the monomeric data of methyl carboxyl ester (13) if the rotation around each bond is not hindered rotation but free rotation, and $\Theta_0 \cong 45°$ calculated from the vector sum method in our simplified model. Since our simplified model would be a moderate estimate about the scale of the motion of the ester group, the reasonable value for Θ_0 should exist between 74° and 45°. If we choose the average value 60°, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ becomes $T_\beta/3\,T_\alpha = 1/3$ since we must put $T_\alpha = T_\beta$ to compare our calculated value with the observed one in table 4. This calculated value is in good agreement with the observed value in table 4.

In the case of PMA, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ seem to be different from those of PMMA in table 4. However, if we extend the curves for $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha$ of PMA and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ of PMMA to the temperatures at which $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha$ of PMMA and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ of PMA are observed respectively, the formers become to be nearly equal to the latters as can be seen in fig. 19. Then the observed data for PMMA and PMA seem to be consistent with each other.

In the case of PVAc, $\Theta_0 \cong 30°$ calculating from our simplified model, which leads to $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\alpha/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta \cong 3$. Although this value seems not to be in agreement with the observed data in table 4, $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)_\beta$ becomes larger (perhaps nearly equal to unity) near T_g where eq. [32] can be applicable, and hence the calculated value would approximately agree with the observed value near T_g. Even though these values themselves are not so reliable, our simplified model seems to explain the observed data at least qualitatively.

The Shape of Absorption

As shown in fig. 16, the values of $\bar{\beta}$'s for the β-absorptions in PMMA and PEMA decrease with decreasing temperature and tend to approach to each asymptotic value. Such a tendency has been found in the case of the β-absorptions in other polymers (16). There are not such great differences between $\bar{\beta}$'s of these polymers as between $\Delta H_\beta^{\ddagger}$'s of τ_β's.

Although the values of $\bar{\beta}$'s for the α-absorptions shown in fig. 16 are conventional values as mentioned above, the value of $\bar{\beta}$ for each polymer increases with increasing temperature and tends to approach each asymptotic value. This tendency has been found in the α-absorptions of other high polymers (16).

Comparing the values of $\bar{\beta}$'s of the α-absorptions at a fixed temperature, the value of $\bar{\beta}$ for PNMA, which shows the most loose molecular packing, is the largest, that is, the spectrum of the relaxation times for PNMA is the sharpest. This is consistent with the fact that the spectrum of the relaxation times for the α-absorption in the

amorphous polymer is sharper than that in the crystalline polymer.

The shape of the α-absorption of high polymer is usually symmetrical. Even if it is asymmetrical, the deviation from the symmetrical shape is small. The α-absorptions of PBMA, PIBMA, PCMA and PNMA are, however, considerably asymmetrical. Assuming that the shape of the dielectric absorption is symmetrical, the above asymmetrical shape seems to be caused by the fact that the small β-absorption is immerged into the higher frequency range of the α-absorption. If such an assumption is valid, the shape of the α-loss curve must become more symmetrical with increasing temperature, because the α-loss curves shown in figs. 6, 8, 10 and 12 seem to become more symmetrical with increasing temperature. Nevertheless, the more investigations seem to be necessary to conclude whether the α- or β-absorption is essentially symmetrical or not.

Our simplified theory leads to the superposition of a few *Debye* absorption curves. This is due to the fact that our theory is derived within the limit of the one-body approximation and does not take into account the coupled motions. The detailed theory of the dielectric relaxation spectrum will be published in the near future.

Apparent Activation Energy

$\Delta H_\beta^\mp$-'s for PMMA and PEMA shown in table 2 are the same order as the activation energy calculated by assuming that the β-absorption is attributed to the micro-*Brown*ian motion of the side groups. (See Appendix II.) This fact confirms the view that the β-absorption is attributed to the micro-*Brown*ian motions of the side ester groups. There is no great difference between the plots of $\log f_m$ vs. $1/T$ for the β-absorptions of PMMA and PEMA as shown in fig. 15. *Mikhailov* (5) has found the similar tendency in these polymers. This means that the relaxation times for the dielectric response of the side ester group at a fixed temperature are nearly independent upon the length of side group so long as PMMA, PEMA and PPMA are concerned.

As mentioned in the beginning of Discussion, the absorptions in PBMA, PIBMA and PNMA are inferred to be the α-absorption in which the small β-absorption might be joined, and hence the activation energies calculated from the temperature dependences of the loss peaks in these polymers must be corresponding to the α-absorptions rather than the β-absorptions.

On the other hand, in the case of PEMA, the smaller α-loss peak is immerged into the larger β-loss peak at higher temperatures as shown in fig. 4, and hence the movement of the one loss peak at higher temperatures is considered to be that of the β-absorption modified by the α-loss peak. If the activation energy for the α-absorption is calculated approximately by the movement of the shoulder of the absorption curve with temperature, it is about 50 kcal/mol. Although the order of this value seems to be reasonable for the activation energy of the α-absorption, this value is merely the most approximate value. Hence the authors excluded the data of PEMA in comparison the values of $\Delta H^\mp$'s or τ's of the α-absorption.

Comparing $\Delta H_\alpha^\mp$'s for PCMA, PIBMA, PBMA and PNMA, there is the tendency that the polymer with longer normal side group shows smaller $\Delta H_\alpha^\mp$. In the dielectric measurement about a series of polyvinyl acetal by *Sutherland* and *Funt* (17), the similar tendency has been found. In order to explain the differences among $\Delta H_\alpha^\mp$'s of the methacrylic polymers, the authors try to calculate the parameter representing the degree of molecular packing, P, assuming that the density is proportinal to P and the weight of the monomer unit, and that the density is also proportional inversely to the volume of the monomer unit. The volume of the monomer unit is calculated as the sum of the volumes of spheres whose radii are those of constituent elements. The calculated values of P's of these polymers are shown in table 2. Taking into account the facts that the temperature at which the above packing parameters are calculated is 20° C and that the observations are made above T_g, the temperature corrections would be necessary to the values of P's in table 2. These temperature corrections lead to the larger ratio of the packing parameter of PEMA to that of PNMA than the value in table 2, since T_g of PEMA is higher than that of PNMA. As for the packing parameters of PBMA and PIBMA, the latter becomes to be larger than the former if we take into account the above temperature correction. Then the sequence of the magnitudes of P's is the same as that of $\Delta H_\alpha^\mp$'s in these polymers. It is, therefore, interpreted qualitatively that the dense molecular packing make $\Delta H_\alpha^\mp$ larger, although $\Delta H_\beta^\mp$'s are nearly

independent upon P as shown in table 2. As for the average relaxation time defined by $\tau = 1/2\pi f_m$ at a fixed temperature, the order of the magnitude of τ is τ (PCMA) $> \tau$ (PIBMA) $> \tau$ (PBMA) $> \tau$ (PNMA). Since this tendency is inconsistent with the case of the pure β-absorption, the α-absorptions seem to play the dominant roles in the observed absorptions in these polymers. Such a tendency observed in $\Delta H^{\neq}$'s or τ's in these polymers supports the authors' view mentioned at the beginning of Discussion.

The activation energy for the γ-absorption will be discussed in Appendix II.

Appendix I.

The Temperature Dependence of the Static Dielectric Constant near T_g

Recently *Saito* and *Nakajima* (10) investigated the dielectric α-absorption in various polymers and showed that the magnitude of the α-absorption increased remarkably near T_g at least in the crystallizable polymers. According to their opinion, the magnitudes of the α-absorptions for the amorphous polymers would not vary remarkably near T_g. However, the increases in the magnitudes of the absorptions for some amorphous polymers are observed near T_g in this paper although the α-absorptions are comprised in the β-dispersions in this temperature range. Then it might be concluded that the static dielectric constant for the solid high polymer increases with temperature near T_g. The temperature dependence of the magnitude of the absorption is plotted for some polymers in fig. 20, where T_0 is the temperature at which the magnitude of the absorption takes its maximum value. The solid lines are the magnitudes of the α-absorptions in the crystalline polymers and the dotted line is of the α- plus β-absorptions in polyethyl methacrylate (PEMA), which is known as the amorphous polymer. Since the α-absorptions are dominant in these crystallizable polymers, the magnitudes of the absorptions in fig. 19 represent the temperature dependences of the static dielectric constants in these polymers approximately.

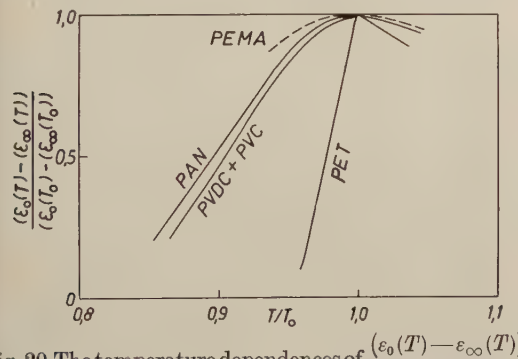


Fig. 20. The temperature dependences of $\frac{(\varepsilon_0(T)-\varepsilon_\infty(T))}{(\varepsilon_0(T_0)-\varepsilon_\infty(T_0))}$ for polyethylene terephthalate, polyacrylonytrile, copolymer of vinylidenchloride and polyethyl methacrylate

While many authors have discussed whether the glass transition would be essentially thermodynamical or not, the definite conclusion about the essential character of the glass transition seems not to have yet been established. However, it would be sure that the translational and rotational micro-*Brown*ian motions of main chains begin to be "frozen" far below T_g. Moreover, the facts observed above seem to suggest that, at these "frozen" temperatures, the dipoles may stand in the orientational configurations which bring about the smaller static dielectric constant than at higher temperatures. Thus we shall discuss the increase in the magnitude of the dielectric absorption near T_g with the aid of the site model. If we can know the temperature dependence of $W_0(k)$'s the magnitudes of the α- and the β-absorptions can be calculated with the aid of eqs. [27], [28] and [29] since $\gamma = W_0(2)/W_0(1)$, $\delta = W_0(3)/W_0(1)$ and $\varrho\gamma = W_0(4)/W_0(3)$.

One of the important differences between the amorphous and the crystalline states is that the long range order would not exist in the amorphous state. However, the rapid increase of the magnitude of the α-absorption in some crystallizable polymers such as polyethylenetelephtalate (PET) seems to suggest that this increase may be considered as a cooperative phenomenon. Since PET sample is measured by *Nakajima* and *Saito* (10) in the amorphous state, the rapid increase of the magnitude of the α-absorption cannot be due to the effect of the crystalline part. This must be attributed to the characteristic natures of the molecules of the crystallizable polymers, especially to the symmetric nature of the chain. In fact, PEMA is amorphous polymer and hence seems to be very asymmetrical. Polyacrylonitrile (PAN) and the co-polymer of polyvinyliden chloride and polyvinyl chloride (PVDC + PVC) are a little more symmetrical than PEMA and polyethylene telephtalate (PET) would be most symmetrical among these polymers.

We shall investigate the temperature dependence of the static dielectric constant with the aid af the approximate method

which is equivalent to *Bethe*'s approximation in the order-disorder problem. Of course, the long range order would not exist in our case. However, only the nearest neighbor interactions are considered explicitly in the *Bethe*'s approximation and all the other interactions are included in the long range order. Since each dipole is combined with the chain, the steric hindrances among the dipoles are fairly strong, and hence the effect of the interactions farther than the second nearest neighbors also would be remarkable in the high polymers. This effect might play the role of the "middle" range order if we calculate the static dielectric constant by means of *Bethe*'s approximation and we shall assume that this "middle" range order causes each dipole to give the preference of staying in each site. While these middle range orders would depend on the configurations of the surrounding dipoles, the effect of the interactions among the farther neighbors than the second nearest neighbors would be rapidly averaged due to the disordered nature of the amorphous state. Moreover, the value of the middle range order also would depend on the state in which the system is staying. As mentioned previously, the state below or near T_g is not in the completely thermodynamical equilibrium but in the quasi-thermodynamical equilibrium. We shall express the deviation of a certain quasi-thermodynamical equilibrium state from the "local" equilibrium state in terms of $\{r_j\}$, where r_j is the deviation of the configuration of the j-th dipole from its "local" equilibrium configuration. Then the state is specified by $\{(k_j, r_j)\}$, where k denotes the number of the k-th site and j the number of the j-th dipole.

For convenience of the calculation, we shall assume that r, the deviation from the local equilibrium configuration, can take only M discrete values. Then the probability, in which the central dipole is found in the state (k_m, r_m) under the situation that $\nu(k_l, r_l)$ dipoles among Z nearest neighbors are staying in the state (k_l, r_l), is given by

$$W_0(k_m, r_m;\ \{\nu(k_l, r_l),\ Z(r_l)\}) = C(r_m)\, g(r_m)\, Z! \times \times \prod_{l=1}^{M} \prod_{k_l=1}^{K} \frac{[x(k_m, r_m; k_l, r_l)\, \psi(k_l, r_l)]^{\nu(k_l, r_l)}}{\nu(k_l, r_l)!}, \quad [A.1]$$

where

$$x(k_m, r_m; k_l, r_l) \equiv \exp[-U(k_m, r_m; k_l, r_l)/\varkappa T] \quad [A.2]$$

and

$$Z(r_m) \equiv \sum_{k_m=1}^{K} \nu(k_m, r_m). \quad [A.3]$$

In eq. [A. 1], K is the number of sites of each dipole, ψ is the above mentioned "middle" range order, and $g(r_m)$ is defined by

$$\sum_{k_m=1}^{K} W_0(k_m, r_m) = g(r_m). \quad [A.4]$$

In eq. [A. 2], $U(k_m, r_m; k_l, r_l)$ is the interaction energy between the dipole in the state (k_m, r_m) and its nearest neighbor dipole in the state (k_l, r_l). Then the probability in which the central dipole is staying in the state (k_m, r_m) is obtained as

$$W_0(k_m, r_m) = = C(r_m)\, g(r_m) \left[\sum_{l=1}^{M} g(r_l) \sum_{k_l=1}^{K} x(k_m, r_m; k_l, r_l)\, \psi(k_l, r_l)\right]^{Z}. \quad [A.5]$$

Inserting eq. [A. 5] into eq. [A. 4], the normalization constant, $C(r_m)$, is given by

$$C(r_m)^{-1} = \sum_{k_m=1}^{K} \left[\sum_{l=1}^{M} g(r_l) \sum_{k_l=1}^{K} x(k_m, r_m; k_l, r_l)\, \psi(k_l, r_l)\right]^{Z}. \quad [A.6]$$

The middle range order, $\psi(k_m, r_m)$ is determined by the following conditions; that is, the probability in which the central dipole is in the state (k_m, r_m) equals to the mean probability of the neighboring dipole staying in that state. These conditions can be written as

$$W_0(k_m, r_m) = \sum_{Z(r_1)} \cdots \sum_{Z(r_M)} \sum_{\nu(k_1, r_1)} \cdots \sum_{\nu(k_M, r_M)} \frac{\nu(k_m, r_m)}{Z\, g(r_m)} \times \sum_{l=1}^{M} \sum_{k_l=1}^{K} W(k_l, r_l; \{Z(r_{l'}), \nu(k_{l'}, r_{l'})\});$$
$$k = 1, \cdots, K, \quad m = 1, \cdots, M. \quad [A.7]$$

The summation of eq. [A. 7] must be done under the conditions:

$$\sum_{m=1}^{M} Z(r_m) = Z$$

and

$$\sum_{k_m=1}^{K} \nu(k_m, r_m) = Z(r_m).$$

These self-consistent conditions become after some manipulations as

$$\frac{\psi(k_m, r_m)}{\psi(l_m, r_m)} = \left[\frac{W_0(k_m, r_m)}{W_0(l_m, r_m)}\right]^{(Z-1)/Z} \cdot \left[\frac{\sum_{m'=1}^{M} g(r_{m'}) \sum_{k_{m'}=1}^{K} x(k_m, r_m; k_{m'}, r_{m'})\, \psi(k_{m'}, r_{m'})}{\sum_{m'=1}^{M} g(r_{m'}) \sum_{k_{m'}=1}^{K} x(l_m, r_m; k_{m'}, r_{m'})\, \psi(k_{m'}, r_{m'})}\right]^{Z-1}. \quad [A.8]$$

M is so large that the summation with respect to r may be approximately replaced by the integral. Thus

$$\frac{\psi(k,r)}{\psi(1,r)} = \left[\frac{W_0(k,r)}{W_0(1,r)}\right]^{(Z-1)/Z} = \left[\frac{\int dr'\, g(r') \sum_{k'=1}^{K} x(k,r;k',r')\,\psi(k',r')}{\int dr'\, g(r') \sum_{k'=1}^{K} x(1,r;k',r')\,\psi(k',r')}\right]^{Z-1}.$$

Taking into consideration the facts that $g(r)$ is the function which has a sharp maximum at $r = 0$ and that $\psi(k,r)$ becomes the quantity independent of r when $g(r) = \delta(r)$, the right hand side of eq. [A. 9] would be approximated by

$$\frac{\psi(k,r)}{\psi(1,r)} = \left[\frac{W_0(k,r)}{W_0(1,r)}\right]^{(Z-1)/Z} \simeq \left[\frac{\sum_{k'=1}^{K} \bar{x}(k,k';r)\,\psi(k',0)}{\sum_{k'=1}^{K} \bar{x}(1,k';r)\,\psi(k',0)}\right]^{Z-1}, \quad [A.\ 10]$$

where

$$\bar{x}(k,k';r) \equiv \int dr'\, g(r')\, x(k,r;k',r') \quad [A.\ 11]$$

and

$$\frac{\psi(k,0)}{\psi(1,0)} = \left[\frac{W_0(k,0)}{W_0(1,0)}\right]^{(Z-1)/Z} \simeq \left[\frac{\sum_{k'=1}^{K} \bar{x}(k,k';0)\,\psi(k',0)}{\sum_{k'=1}^{K} \bar{x}(1,k';0)\,\psi(k',0)}\right]^{Z-1}. \quad [A.\ 12]$$

When the external electric field is applied, the deviations of C and ψ can be determined by eqs. [A. 4] and [A. 7] if we reserve only the zero-th and the first order terms in the expansions by means of the local electric field E. However, such calculations are extremely tedious even in the case of four-site since we must solve the simultaneous high order equations of four unknown variables in eq. [A. 12]. Nevertheless, we can reduce the four-site model to the two-site one provided that the following conditions hold; that is, $W_0(1) \simeq W_0(2)$ and $W_0(3) \simeq W_0(4)$, which may be assuredly assumed near and at higher temperatures than T_g. Then, we shall investigate the special case $K = 2$, $Z = 4$. The result might at least suggest the qualitative natures in the more complicated cases. In this special case, eq. [A. 12) reduces to

$$\psi(r) \simeq \left[\frac{x(r) + y(r)\,\psi(0)}{1 + x(r)\,\psi(0)}\right]^{(Z-1)/Z}, \quad [A.\ 13]$$

where

$$\psi(r) \equiv \frac{\psi(2,r)}{\psi(1,r)}, \quad x(r) \equiv \frac{\bar{x}(2,1;r)}{\bar{x}(1,1;r)}, \quad y(r) \equiv \frac{\bar{x}(2,2;r)}{\bar{x}(1,1;r)}. \quad [A.\ 14]$$

After calculations similar to *Fröhlich*'s (18) we can obtain

$$\frac{\varepsilon_0(T) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0(T_0) - \varepsilon_\infty} = \int dr\, \frac{4\,W_0(1,r)\,W_0(2,r)}{1 - Z\,\psi\,(y - x^2)/(x + 2\,y\,\psi + yx\,\psi^2)}. \quad [A.\ 15]$$

For simplicity, we shall assume that the site 1 and the site 2 are the symmetrical positions each other in the plane perpendicular to the chain. In the usual case as in the metal, we can put $\bar{x}(2.2;0) = \bar{x}(1,1;0)$ in general. However, in the high polymers, the orientation of the dipole to site 2 is impossible without dragging the surrounding dipoles along the chain. This effect due to steric hindrance of the chain would be larger in the high polymers whose chains are asymmetric. Then, if we define n by

$$x(r)^n \equiv y(r) \equiv \frac{\bar{x}(2,2.r)}{\bar{x}(1,1;r)}, \quad [A.\ 16]$$

n might be a measure of the asymmetry of the chain in a certain sence. The asymmetrical the chain is the larger n becomes. The term of $r = 0$ in the integrand of eq. [A. 15] is plotted in fig. 21 since this term would give the largest contribution. The smaller n becomes the sharper the increase of the static dielectric constant becomes. Although the terms for $r \neq 0$ show the complicated behaviors, the dependence of n is qualitatively the same as of the term for $r = 0$.

Comparing fig. 21 with fig. 20, the tendency, that the more asymmetrical the chain is the

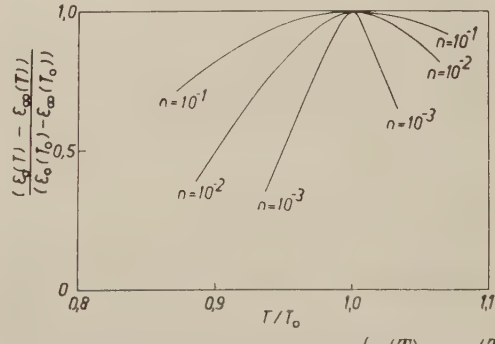


Fig. 21. Temperature dependence of $\frac{(\varepsilon_0(T) - \varepsilon_\infty(T))}{(\varepsilon_0(T_0) - \varepsilon_\infty(T_0))}$ for various n, n being the parameter representing the symmetrical nature of the main chain

gentler the increase of the static dielectric constant becomes, seems to be consistent with the observed data.

Appendix II.

The Activation Energy for the β-Absorption

Though the β-absorptions of the "flexible dipole" polymers such as polyalkyl methacrylate are inferred to be caused by the micro-*Brown*ian motions of their long flexible dipoles, no reliable evidence of this inference seems to exist except the indirect support from the nuclear magnetic resonance data (15). In this section we shall calculate the activation energy for the β-absorption approximately.

First, taking into account that the potential barriers for the hindered rotations around the O−N bonds in the methyl-, ethyl-, n-propyl-, iso-propyl-nitrites are $6 \sim 9$ kcal/mol (15), those around the $R-R'$ bonds of the ester groups in the polyalkyl methacrylates would be the same orders, too, where R denotes the main chain and R' the ester group. The activation energy for the hindered rotation around the $R-R'$ bond in the polyalkyl methacrylate should be larger than those of above cis-trans-transitions in methylnitrite etc. because the former motion is followed by the local torsions of the main chains. We shall calculate the activation energy for the local torsion of the main chain within the individual segment by the similar way as *Fröhlich*'s (19).

We shall approximately regard the main chain as the flexible continuous column and denote the rotational angle of the concerned monomer from the equilibrium position by φ. Since we are considering the local torsion of the main chain within the segment, both the ends of the segment should be fixed. Assuming that the small rotation of a monomer by an angle φ leads to the small rotations of the monomers in the neighboring chains by angles φ''s, the energy increase by the small torsion of a segment is given by

$$\Delta W = \int_{-n}^{n} dx \left[\frac{A}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{A}{2} Z \left(\frac{d\varphi'}{dx} \right)^2 + \frac{B}{2} (\varphi^2 + Z \varphi'^2) + \frac{C}{2} Z (\varphi - \varphi')^2 \right], \quad [A.\ 17]$$

where A is the energy increase in the twisting of the chemical bond, B the energy increase per monomer by the rotation by an angle $\pi/2$ or so, C the force constant between the nearest neighbour chain interactions, Z the number of nearest neighbor chains, n the mean number of monomers in each segment and x is the dimensionless quantity whose unit is the monomer length. Since φ is small we can assume

$$\varphi' = \sigma \varphi , \quad [A.\ 18]$$

where σ is the proportional constant between 0 and 1. Then eq. [A. 17] reduces to

$$\Delta W = \int dx \left[\frac{a^2}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 + \frac{b^2}{2} \varphi^2 \right], \quad [A.\ 19]$$

where

$$a^2 \equiv A (1 + \sigma^2 Z)$$
$$b^2 = B (1 - \sigma^2 Z) - C Z (1 - \sigma)^2 . \quad [A.\ 20]$$

The relation $\delta (\Delta W) = 0$ leads to

$$a^2 \frac{d^2 \varphi}{dx^2} - b^2 \varphi = 0 , \quad [A.\ 21]$$

where δ denotes the variation. We shall solve the differential equation [A. 21] under the following boundary conditions:

$$\left.\begin{array}{l} \varphi \text{ is the symmetric function of } x , \\ \varphi = \varphi_0 \text{ at } x = 0 , \\ d\varphi/dx = 0 \text{ at } x = n . \end{array}\right\} \quad [A.\ 22]$$

Since $a \gg b$, we can approximately replace the solution by the one in which the terms of order of b/a are neglected. That is,

$$\varphi = \varphi_0 \exp [-(b/a)|x|] , \quad [A.\ 23]$$

which is the same as the solution in the limit $n \to \infty$.

The activation energy for the small torsion of the segment is derived at once by eqs. [A. 19] and [A. 23] as

$$\Delta E = a b \varphi_0^2 . \quad [A.\ 24]$$

Taking into account that $A \cong 5$ e. v., $B \cong 1/30$ e. v. [19], $C \ll A, B$, and $\varphi_0 \cong 1 \sim \pi/2$. the value of ΔE estimated with the aid of eq. [A. 20] is

$$\Delta E = \sqrt{A B} = 10 \sim 20 \text{ kcal/mol} . \quad [A.\ 25]$$

The activation energy for the β-absorption is given by the sum of the activation energy for the small torsion of the main chain within the segment and the potential barrier due to the hindered rotations in the ester group and hence is the order of $10 \sim 25$ kcal/mol, which is in good agreement with the observed data. Thus we might conclude that the β-absorption for these "flexible dipole" polymers are due to the micro-*Brown*ian motions of their long flexible dipoles.

Since the activation energy for the β-absorption is mainly due to the activation energy of the small torsions of the main

hains within the segment, the order of the tivation energy would be nearly the same r almost all of the polymers and is given y 10 ~ 30 kcal/mol, which seems to be in arked contrast with the case of the α- bsorption whose activation energy consists f the range 30 ~ 150 kcal/mol. On the other and, since the γ-absorptions in the meth- erylic polymers of long side groups are ferred to be attributed to the micro- *brownian* motions of the tail alkyl parts f the side groups [14], the activation energy r the γ-absorption would be 5 ~ 10 kcal/ ol as shown by the nuclear magnetic bsorptions in a series of the nitrites. lthough the γ-absorption of PCMA is ferred to be caused by the molecular earrangement between "chair" and "boat", is activation energy would be the same rder as that of the γ-absorptions of the rmer kind. The estimated value from our bservations is approximately 10 kcal/mol.

Acknowledgement

The authors thank Prof. *M. Takayanagi*, Prof. *F. Irie* and Prof. *T. Tanaka* of Kyusyu University for their numerous helpful discussions and supports in the performance of this investigation. The authors are also indebted to Mr. *O. Amano* for his diligent work and to Miss. *T. Minota* for her kind checking of calculations.

Summary

The frequency dependences of ε′ and ε″ at various fixed temperatures for polymethyl methacrylate (PMMA), polyethyl methacrylate (PEMA), polybuthyl methacrylate (PBMA), polyisobuthyl methacrylate (PIBMA), polycyclohexyl methacrylate (PCMA) and polynonyl methacrylate (PNMA) were measured over the wide frequency and temperature ranges.

The α- and β-absorptions were observed in the cases of PMMA and PEMA, the α-, β-, γ-absorptions were observed in the case of PCMA, and the only one absorption was observed in each of PBMA, PIBMA and PNMA. The absorptions in PBMA, PIBMA and PNMA are inferred to be the α-absorptions in which the small β-absorptions hide themselves.

The shapes of the α-absorption and the β-absorption become sharper with increasing temperature. Although the α-absorption in PNMA with the most flexible long dipoles was the sharpest in comparing the shapes of the α-absorptions in these polymers, there were not so remarkable differences between the shapes of the β-absorptions of PMMA and PEMA.

Comparing the mean values of the apparent activation energies for the α-absorptions, PNMA which shows the most loose molecular packing has the smallest value among the above polymethacrylates. This is in marked contrast to the case of the β-absorption since no great difference was observed among the apparent activation energies of the β-absorptions so long as the side group is methyl- or ethyl-ester group.

The values of the magnitudes of the β-absorptions in PMMA and PEMA increase with increasing temperature. As for the α-absorptions of these polymers, the temperature dependences of the magnitude of the absorption cannot be discussed since the magnitude of the α-absorption cannot be determined independently. However, the sum of the magnitudes of the two absorptions can be determined, which seem to increase with increasing temperatures, take their maxima at certain temperatures, respectively, and then decrease. Actually, such a tendency was observed in the case of PEMA. But only the increasing part was observed in PMMA and only the decreasing part was observed in the other polyalkyl methacrylates owing to the limitation of the range of the measurement. Comparing these values at a fixed temperature, the polymer with the largest dipole concentration shows the largest value.

The theory of the α- and β-absorptions of these polymers was developed by using so-called "site model", and the behaviors of the absorptions in these polymers were discussed qualitatively as well as semi-quantitatively with the aid of our theory. The temperature dependences of the magnitudes of the absorptions near T_g were explained theoretically and the qualitative agreements between the theory and the observations seem to be satisfactory. The activation energy for the β-absorption was also calculated theoretically and led to the value 10 ~ 25 kcal/mol which is in good agreement with the observed values.

Zusammenfassung

Die Frequenzabhängigkeit von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen festen Temperaturen wurde über weiten Frequenz- und Temperaturbereich für Polymethylmethacrylat, Polyäthylmethacrylat, Polybutylmethacrylat, Polyisobutylmethacrylat, Polycyclohexylmethacrylat und Polynonylmethacrylat gemessen. Für PMMA und PEMA wurden α und β-Absorptionen, α-, β-, γ-Absorptionen für PCMA und nur eine Absorption für die übrigen gemessen. Diese eine Absorption dürfte einer α-Absorption zuzuschreiben sein, die eine schwache β-Absorption überdeckt.

Die α- und β-Absorptionen werden mit steigender Temperatur schärfer. Obgleich die α-Absorption in PNMA mit der längsten flexiblen polaren Kette unter den anderen Fällen die stärkste ist, ergaben sich keine so deutlichen Differenzen in der Form der α-Absorptionen von PNMA und PÄMA. Die scheinbare Aktivierungsenergie der β-Absorptionen ist unter den verschiedenen Werten aller Polymethacrylate für das PMMA mit der lockersten Molekülpackung am geringsten. Dies steht im Kontrast zu dem Fall für die β-Absorption, da hierfür keine merkbaren Unterschiede in der scheinbaren Aktivierungsenergie auftreten, wenn nicht die Seitengruppe eine Methyl- oder Äthylgruppe ist.

Die Stärke der β-Absorptionen im PMMA und PÄMA wächst mit steigender Temperatur. Für die α-Absorption dieser Polymere kann diese Temperaturveränderung nicht diskutiert werden, da die Größe der α-Absorption nicht unabhängig bestimmt werden kann. Doch die Summe der beiden Absorptionen scheint mit steigender Temperatur zu wachsen, bei bestimmten Temperaturen ein Maximum zu erreichen und dann wieder zu fallen. Eine solche Tendenz wurde für PEMA beobachtet. Nur der Anstieg zeigt sich in PMMA und nur der Abfall in den anderen Polyacralmethacrylaten als Folge der Begrenzung des Meßbereichs.

Vergleicht man die Werte bei einer festen Temperatur, so besitzt das Polymere mit der größten Dipolkonzentration den höchsten Wert.

Die Theorie der α- und β-Absorptionen dieser Polymeren wurde unter Verwendung des sogenannten site-model entwickelt und das Verhalten dieser Adsorption dieser Polymeren qualitativ wie quantitativ diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit der Größen der Absorption nahe der Einfriertemperatur wurden theoretisch erklärt, und die qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erscheint zufriedenstellend. Die Aktivierungsenergie für die β-Absorption wurde theoretisch berechnet und führt zu Werten zwischen 10 und 25 kcal/mol in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

References

1) *Deutsch, K., E. A. Hoff* and *W. Feldish*, J. Polymer Sci. **13**, 565 (1954).
2) *Thurn, H.* and *F. Würstlin*, Kolloid-Z. **145**, 134 (1956).
3) *Strella, S.* and *R. Zand*, J. Polymer Sci. **25**, 105 and 197 (1957).
4) *Brouckère, L.* and *G. Offergeld*, J. Polymer Sci. **30**, 105 (1958).
5) *Mikhailov, G. P.*, J. Polymer Sci. **30**, 605 (1958).
6) *Hoffman, J. D.* and *P. Pfeiffer*, J. Chem. Phys. **22**, 132 (1954); *Hoffman, J. D.*, ibid. **23**, 1331 (1955).
7) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
8) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
9) *Ishida, Y.* (to be published).
10) *Saito, S.* and *T. Nakajima*, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 93 (1959).
11) *Yamafuji, K.*, J. Phys. Soc. Japan **15**, 2295 (1960).
12) *Kronig, R. L.*, Phys. Z. **39**, 823 (1938).
13) *Smyth, C. P.*, Dielectric Behavior and Structure (New York 1955).
14) *Hoff, E. A., D. W. Robinson* and *A. H. Willbourn*, J. Polymer Sci. **18**, 161 (1955).
15) *Piette, L. H., W. A. Anerson*, J. Chem. Phys. **30**, 899 (1959).
16) *Yamafuji, K.* and *Y. Ishida*, Kolloid-Z. **175**, 27 (1961).
17) *Sutherland, T. H.* and *B. L. Funt*, J. Polymer Sci. **11**, 177 (1953).
18) *Fröhlich, H.* Proc. Roy. Soc. **A 185**, 399 (1946).
19) *Fröhlich, H.*, Proc. Phys. Soc. **54**, 422 (1942).

Aus den Farbenfabriken Bayer AG, Anwendungstechnische Abteilung, Leverkusen-Bayerwerk

Messung der visko-elastischen Kennwerte von Kautschuk-Vulkanisaten als Funktion von Frequenz, Amplitude und Mitteldehnung

Von R. Clamroth

Mit 14 Abbildungen in 22 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 23. April 1961)

Einleitung

Bei den technologischen Prüfungen, wie man sie bei der Materialprüfung in der Industrie durchführt, erfaßt man im allg. keine Materialkonstanten, sondern Meßgrößen, die nicht nur von dem zu untersuchenden Material abhängen, sondern zusätzlich von dem verwendeten Prüfgerät und der Durchführung der Prüfung. Die so bestimmten Größen sind zunächst unbekannte Funktionen von den eigentlichen Materialkonstanten. Die Materialkonstanten selbst kann man meist nicht direkt erfassen, oder man ist sich über die zweckmäßigste Definition noch nicht im klaren. Um trotzdem verschiedene Stoffe eindeutig charakterisieren zu können, hat man Prüfnormen aufgestellt, in denen alle Einzelheiten der jeweiligen Prüfung genauestens festgelegt sind.

Man erhält so für jeden Stoff einen eindeutigen Kennwert, der in jeder Prüfstelle bestimmt werden kann. Es ist aber auch verständlich, daß über den Zusammenhang von Kennwerten verschiedener Prüfmethoden zunächst keine Aussagen gemacht werden können. Andererseits erhöht sich ständig die Anzahl der Prüfmethoden, so daß immer wieder gefragt werden muß, welche Methode eine tatsächlich neue Größe ergibt bzw. welche als überflüssig angesehen werden kann. Man versucht, diese Frage durch Anwendung von Korrelationsrechnungen zu klären. Die auf diese Weise gewonnenen Aussagen gelten aber nur für die gerade untersuchte Stoffklasse und müssen bei anderen Stoffen wieder neu durchgeführt werden. Ein anderer Weg ist meist aussichtsreicher, wenn man die Abhängigkeit der einzelnen Kennwerte von verschiedenen Parametern, wie Temperatur, Frequenz usw., untersucht. Kennt man diese Gesetzmäßigkeiten bei den zu vergleichenden Prüfmethoden, so wird der Zusammenhang zwischen den nach diesen Prüfmethoden bestimmten Kennwerten sichtbar.

Um die visko-elastischen Eigenschaften von hochelastischen Stoffen wie Gummi zu erfassen, werden im wesentlichen 2 Prüfmethoden angewandt, die in entsprechenden Normen genau fixiert sind. Bei dem Zug-Dehnungs-Versuch nach DIN 53504, Blatt 2,

rd eine ringförmige oder hantelförmige obe mit einer konstanten Verformungs- schwindigkeit v gedehnt und die Kraft bei ner bestimmten Dehnung notiert. Man be- eht die Kraft auf den Anfangsquerschnitt d erhält dann z. B. bei 200% Dehnung die annung σ_{200} in kg/cm². Bei dem dynami- hen Versuch der erzwungenen Schwingun- n nach DIN 53513[1]) wird eine zylinder- ler streifenförmige Probe mit einer be- immten Frequenz sinusförmig verformt. an bestimmt hier 2 Kenngrößen, den dyna- ischen Modul E' und mechanischen Ver- stfaktor $\tan\delta$. Weiter unten geben wir ierfür eine genaue Definition, außerdem weist es sich notwendig, für den Zug- ehnungsversuch in analoger Weise einen odul E_{stat} zu definieren.

In dieser Arbeit soll ein Beitrag zu der rage geliefert werden, welcher Zusammen- ang zwischen den bei beiden Versuchen rmittelten Kennwerten besteht. Um beide ersuche besser miteinander vergleichen zu können, kann man die Zug-Dehnungs-Kurve iederholt durchmessen, d. h. zunächst von leinen zu großen Dehnungen und dann ieder in entgegengesetzter Richtung von roßen zu kleinen Dehnungen. In Abb. 1 ind 3 derartig vergleichbare Versuchsdurch- führungen zusammengestellt.

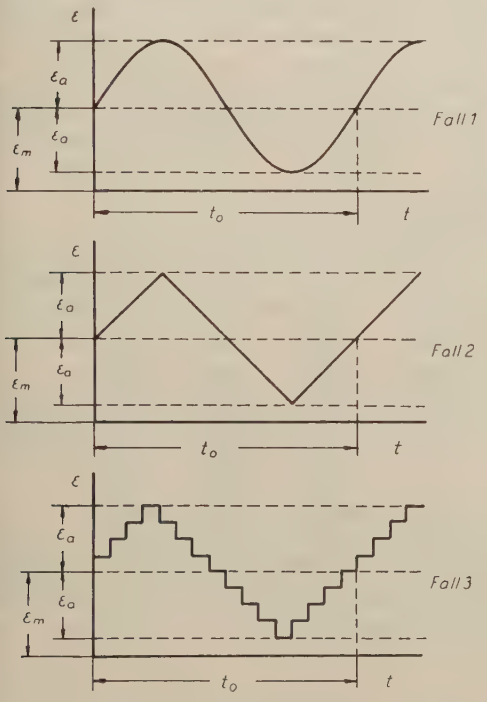


Abb. 1. Frequenz f und Verformungsgeschwindigkeit v für 3 periodische Beanspruchungsarten

[1]) DIN 53513 ist z. Zt. in Überarbeitung.

Die sinusförmige Beanspruchung nach DIN 53513 – vgl. Abb. 1, Fall 1 – ist durch die Frequenz f und die Amplitude ε_a festgelegt. Die Verformungsgeschwindigkeit schwankt zwischen Null und einem Maximalwert:

$$v_{max} = 2\pi f \varepsilon_a \left[\frac{1}{s}\right]. \qquad [1]$$

Für den allgemeinsten Fall muß noch angenommen werden, daß die Wechselverformung einer zeitlich konstanten Mittelverformung ε_m überlagert ist.

Der Zug-Dehnungs-Versuch nach DIN 53504 wird normalerweise nur durch die Größe der Verformungsgeschwindigkeit v charakterisiert. Bei wiederholtem linearen Anstieg und Abfall der Verformung, wie in Abb. 1, Fall 2 dargestellt, kann man auch diesem Versuch eine Frequenz f zuordnen, die aber von der Verformungsgeschwindigkeit v und der Amplitude ε_a abhängt:

$$f = \frac{v}{4\varepsilon_a}\,[\mathrm{Hz}]. \qquad [2]$$

Für sehr kleine Frequenzen bzw. sehr kleine Verformungsgeschwindigkeiten ist es u. U. vorteilhafter, eine stufenförmige Änderung der Verformung vorzunehmen, vgl. in Abb. 1 Fall 3. Hier kann eine mittlere Verformungsgeschwindigkeit v angegeben werden:

$$v = \frac{4\varepsilon_a}{t_0} = 4 f \varepsilon_a \left[\frac{1}{s}\right], \qquad [3]$$

wenn $t_0\,[s]$ = Schwingungsdauer einer Periode.

Will man die 3 Fälle eindeutig festlegen, so ist neben den Angaben der Amplitude ε_a und der Mittelverformung ε_m noch die Angabe der Frequenz f oder der Verformungsgeschwindigkeit v notwendig. Auf Grund der obigen Gleichungen genügt es aber, eine der beiden Größen anzugeben, entweder Frequenz oder Verformungsgeschwindigkeit.

Man hat also die Kennwerte als Funktion folgender Parameter zu erwarten:

Verformungsgeschwindigkeit v oder Frequenz f,
Verformungsamplitude ε_a,
Mittelverformung ε_m,
Formfaktor q,
Temperatur T.

Als weiterer Parameter ist hier der Formfaktor aufgeführt, der den Einfluß der Probengestalt charakterisiert. Wegen der besseren Reproduzierbarkeit arbeitet man mit fest eingespannten Proben, die an den Einspannstellen keine Beweglichkeit mehr

besitzen. Diese Randstörungen treten bei der Dehnbeanspruchung um so mehr zurück, je länger die Probe bzw. je kleiner der Formfaktor ist.

Kennt man die Abhängigkeit der viskoelastischen Kenngrößen von den hier aufgeführten Parametern und berücksichtigt, welche Größe diese Parameter bei den genormten Prüfungen besitzen, so wird der Zusammenhang zwischen den Kenngrößen der verschiedenen Prüfmethoden deutlich.

In Tab. 1 sind die Größen der Parameter für den Zug-Dehnungs-Versuch nach DIN 53504 und die erzwungenen Schwingungen nach DIN 53513 einander gegenübergestellt. Gleich sind in beiden Fällen die Temperatur von 20° C und die Dehnungsbeanspruchung. Der Formfaktor q wird bei beiden Versuchen möglichst klein gehalten. Die übrigen Parameter sind sehr verschieden. Es wurde oben bereits gezeigt, daß Frequenz und Verformungsgeschwindigkeit sich einander entsprechen. Wir können daher diese beiden Größen hier zusammen diskutieren. Es ist allerdings zu beachten, daß auch die Amplituden sehr verschieden sind. Beim normalen Zug-Dehnungs-Versuch hat man eine kleine Verformungsgeschwindigkeit bzw. eine entsprechend niedrige Frequenz. Bei den erzwungenen Schwingungen hat man dagegen eine um über 2 Zehnerpotenzen höhere Frequenz, nach Gl. [1] dann auch eine höhere Verformungsgeschwindigkeit. Außerdem ist die Größe der Verformung sehr verschieden. Bei den Schwingungsversuchen arbeitet man im allgemeinen nur mit Amplituden der Größenordnung von 1%, bei dem Zug-Dehnungsversuch hat man Verformungen über 100%.

Tabelle 1

Vergleich der Prüfbedingungen nach DIN 53504 und DIN 53513

		Zug-Dehnungs-Versuch DIN 53504	Erzwungene Schwingungen DIN 53513
Verformungsgeschw.	v	0,1 1/s	(0,3 1/s)
Frequenz	f	(0,01 Hz)	5 Hz
Amplitude	ε_a	100%	ca. 1%
Mittelverformung	ε_m	(100%)	ca. 1%
Formfaktor	q	0,017	0,017 bzw. 0,25
Temperatur	T	20° C	20° C
Beanspruchungsart		Dehnung	Dehnung
Kenngröße		σ_m bei ε_m bzw. $E_{stat} = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m}$	$E' = \frac{\sigma_a}{\varepsilon_a} \cos\delta$ $d = \tan\delta$

Im ersten Teil werden wir uns zunächst mit der Erfassung von Zug-Dehnungs-Kurven bei kleinen Dehnungen beschäftigen. Im zweiten Teil wird der dynamische Modul und mechanische Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Amplitude untersucht.

Ähnlich erweitern wir den Bereich der Verformungsgeschwindigkeit und Frequenz. Die dynamischen Größen messen wir bei

Tabelle 2

Aufbau der für die Messungen verwendeten Vulkanisate

	A	B 1	B 2	B 3	B 4	C 1	C 2	C 3	D
Sheets[1])	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	—
Buna Hüls 152[2])	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0
Philblack O[3])	—	25,0	50,0	75,0	100,0	—	—	—	50,0
Vulkasil S[4])	—	—	—	—	—	25,0	50,0	75,0	—
Stearinsäure	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,5
Zinkoxyd	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Circosol 2 XH[5])	—	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0
Akticit B[6])	—	—	—	—	—	1,5	3,0	4,5	—
Vulkacit DM[7])	—	—	—	—	—	0,8	0,8	0,8	—
Vulkacit CZ[8])	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	—	—	—	1,3
Schwefel	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	1,8
Vulkanisation:		20 min bei 143° C				30 min bei 143° C			30 min bei 151° C

[1]) Naturkautschuk.
[2]) Butadienstyrol-Kautschuk (Buna-Werke Hüls GmbH).
[3]) Ruß (Phillips Chemical Co., USA).
[4]) Kieselsäure-Füllstoff (Farbenfabriken Bayer AG).
[5]) naphthonisches Mineralöl (Sun Oil Co., USA).
[6]) Sekundäres Amin (Farbenfabriken Bayer AG).
[7]) Dibenzothiozyldisulfid (Farbenfabriken Bayer AG).
[8]) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Farbenfabriken Bayer AG).

kleinen Frequenzen bis zu 0,05 Hz. Dies bereitet keine wesentlichen Schwierigkeiten; Voraussetzung ist nur der Einbau eines Untersetzungsgetriebes, das den Bereich von 2 Zehnerpotenzen überstreicht. Die Zug-Dehnungs-Kurven werden andererseits mit einem kürzlich entwickelten Gerät, das zunächst für die Bestimmung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung gedacht war, bis zu sehr hohen Verformungsgeschwindigkeiten aufgenommen, vgl. Teil 3. Im 4. Teil wird schließlich der dynamische Modul in Abhängigkeit von der statischen Vorbeanspruchung aufgenommen, bzw. es wird während der Aufnahme des Zug-Dehnungs-Versuches mit niedriger Verformungsgeschwindigkeit eine dynamische Beanspruchung überlagert.

Die Untersuchungen wurden an Vulkanisaten aus Naturkautschuk (abgekürzt NR) und einem Styrol-Butadien-Mischpolymerisat (abgekürzt SBR) durchgeführt, die entsprechend der Zusammenstellung in Tab. 2 noch verschiedene Dosierungen Ruß Philblack O oder Kieselsäurefüllstoff Vulkasil S enthielten. Die übrigen Mischungsbestandteile wurden konstant gehalten, lediglich bei den Vulkasil S-Vulkanisaten war es notwendig, bei höherer Füllstoffdosierung auch die Beschleunigerdosierung zu erhöhen.

1. Zug-Dehnungs-Kurven bei kleinen Dehnungen

Die bisherigen Pendel-Zerreißmaschinen mit mechanischer Kraftmessung waren für eine genaue Erfassung der Zug-Dehnungs-Kurven bei kleinen Dehnungen nicht geeignet. Der Anfang der Zug-Dehnungs-Kurven wurde durch die Trägheit des Pendels und u. U. auch durch sehr starke Dämpfungsglieder verfälscht. An den Zerreißmaschinen mit elektronischer Kraftanzeige ist es dagegen leicht möglich, auch bis zu kleinsten Dehnungen die Zug-Dehnungs-Kurve aufzunehmen. Die Kraftbereiche sind umschaltbar; der kleinste Bereich beträgt bei unserem Gerät[2]) bei Vollausschlag 5 g.

Bei der Auswertung des Zug-Dehnungs-Versuches wird nach DIN 53504 die Spannung σ_m bei einer bestimmten Dehnung ε_m direkt als Kenngröße benutzt, dagegen die Angabe eines Moduls vermieden. Um aber mit dem dynamischen Modul vergleichen zu können, wollen wir folgende Definition anwenden:

$$E_{\text{stat}} = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m}, \qquad [4]$$

[2]) Z 600 der Fa. Zwick, Einsingen bei Ulm.

also z. B. für eine Dehnung $\varepsilon_m = 2{,}0 = 200\%$:

$$E_{200} = \frac{\sigma_{200}}{2{,}0}. \qquad [5]$$

Der Index weist darauf hin, aus welchem Spannungswert und bei welcher Dehnung der statische Modul berechnet wurde. Der so definierte statische Modul ist abhängig von der Verformung. Dies spricht aber nicht gegen die Benutzung dieser Definition, da der dynamische Modul auch von der Größe der Verformung abhängt, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird. Die so definierten Größen sind daher als Kennwerte aufzufassen und nicht als Materialkonstante; sie sind noch Funktionen verschiedener Parameter.

Die Verformung kann durch 2 Größen ε_m oder λ festgelegt werden, die im folgenden beide nebeneinander benutzt werden:

$$\varepsilon_m = \frac{L_m - L_0}{L_0} \qquad [6]$$

$$\lambda = \frac{L_m}{L_0} = 1 + \varepsilon_m, \qquad [7]$$

wobei L_0 = ursprüngliche Länge der Probe und

L_m = Länge der Probe unter statischer Belastung bedeuten.

Bei Druck ist $0 < \lambda < 1$ und $\varepsilon_m < 0$;
bei Zug ist $\lambda > 1$ und $\varepsilon_m > 0$.

Um Verwechslungen mit der Amplitude ε_a der Wechselverformung zu vermeiden, verwenden wir den Index m (Mittelverformung ε_m). Die Verformung ε_m beziehen wir auf die Länge L_0 der unbelasteten Probe und die Spannung σ_m entsprechend auf den Querschnitt F_0 der unbelasteten Probe.

In Abb. 2 wird eine Zug-Dehnungs-Kurve einer Naturkautschukqualität (NR) ohne Füllstoff bis zu 100% Dehnung gezeigt. Die Kurve wurde mit Streifenproben ($L_0 = 15\,\text{cm}$, $F_0 = 0{,}34\,\text{cm}^2$, $q = 0{,}006$) an einer elektronischen Zerreißmaschine mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 12 mm/min bzw. einer Verformungsgeschwindigkeit von $v = 0{,}0013\ 1/s$ aufgenommen. Es wurden 4 Messungen mit jeweils verschiedener maximaler Dehnung durchgeführt. Man erhält eine eindeutige und reversible Zug-Dehnungs-Kurve, die allerdings nicht geradlinig verläuft, sondern gekrümmt ist. Infolge der Krümmung steigt der statische Modul von

$$E_{100} = 9{,}0\,\text{kg/cm}^2 \text{ bis zu } E_0 = 19{,}5\,\text{kg/cm}^2.$$

E_0 stellt einen Grenzwert dar und kann durch Anlegen der Tangente am Nullpunkt ermittelt werden.

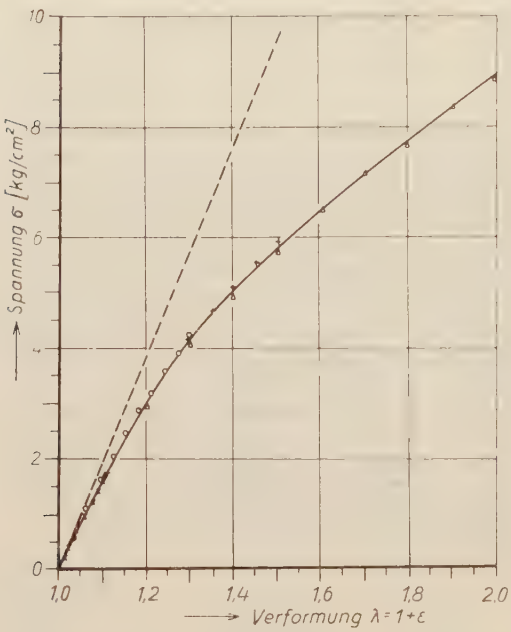


Abb. 2. Zug-Dehnungs-Kurve bis 100% Dehnung; Streifenprobe: Naturkautschuk ohne Füllstoff (A)

−△− bis 100% Dehnung: E_{100} = 9,0 kg/cm²
−+− „ 50% „ : E_{50} = 11,9 „
−○− „ 30% „ : E_{30} = 14,1 „
−×− „ 10% „ : E_{10} = 17,3 „
−−−− „ Tangente : E_0 = 19,5 „

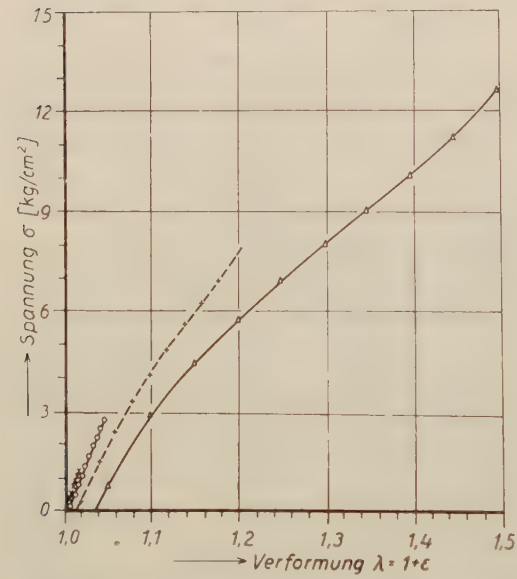


Abb. 3. Zug-Dehnungs-Kurve bis 50% Dehnung: Streifenprobe: Naturkautschuk mit Ruß (B 2)

−△− bis 50% Dehnung: E_{50} = 25 kg/cm²
E_{20} = 29 „
−+− „ 20% „ : E_{20} = 38 „
E_5 = 48 „
−○− „ 5% „ : E_5 = 52 „
E_2 = 58 „
Tangente E_0 = 78 „

Bei einer mit Ruß gefüllten NR-Qualität erhält man keine eindeutige Zug-Dehnungs--Kurve. Wie man aus den Abb. 3 und 4 sieht, treten 3 verschiedene Störungen auf:

1. Abhängigkeit von der maximalen Verformung,
2. Nullpunktsverschiebung infolge Fließen,
3. Hysteresis.

Die Versuche in Abb. 3 wurden in der Dämpfungsmaschine mit Streifen (L_0 = 6,2 cm, F_0 = 0,44 cm², q = 0,016) und in Abb. 4 mit Zylinderproben (L_0 = 2,2 cm, F_0 = 0,92 cm², q = 0,12) durchgeführt. Wegen der Beschreibung der Dämpfungsmaschine vergleiche man das nächste Kapitel. Die Verformung wurde stufenweise gesteigert wie in Abb. 1, Fall 3. Bei jedem Meßpunkt wurde nach 1 Minute die dazugehörige Spannung abgelesen. Die Größe der mittleren Verformungsgeschwindigkeit v erhält man aus der Anzahl der Meßpunkte und der maximalen Dehnung zu 10^{-4} bis 10^{-3} 1/s. Von den so aufgenommenen Hysteresiskurven wurde jeweils der 5. Zyklus registriert. In Abb. 3 wurden die Hysteresiskurven nicht direkt gezeichnet, sondern nur die Mittellinien, um die Abbildung übersichtlicher zu gestalten. Man erkennt deutlich die Nullpunktsverschiebung, die, je größer die maximale Verformung ist, um so stärker auftritt. Außerdem sieht man, daß die Zug-Dehnungs-Kurve bei größerer Maximalverformung immer flacher verläuft, d. h. daß die Probe weicher ist bzw. der statische Modulwert einen geringeren Wert hat.

Beansprucht man die Probe auf Zug und Druck, so kann man die Nullpunktsverschiebung vermeiden. In Abb. 4 sind derartige Kurven für Zylinderproben aus NR ohne Füllstoff (A 1) und NR mit Ruß (B 2) wiedergegeben. Aus dem Umlauf der Hysteresisschleife von B 2 in Abb. 4 sei noch die Frequenz berechnet: bei 18 Meßpunkten erhält man eine Umlaufzeit von 18 Minuten bzw. eine Frequenz von etwa 0,001 Hz.

Die Spannungs-Verformungs-Kurve der ungefüllten Qualität A 1 kann man quantitativ fassen. Die statistische Theorie eines idealen Netzwerkes liefert folgende Beziehung (1, 2):

$$\sigma = \frac{E_0}{3}(\lambda - \lambda^{-2}) \,. \qquad [8]$$

Wie man aus Abb. 5 sieht, ist Gl. [8] für A 1 in dem hier vorliegenden Bereich bis zu Dehnungen von 20% sehr gut erfüllt. Für

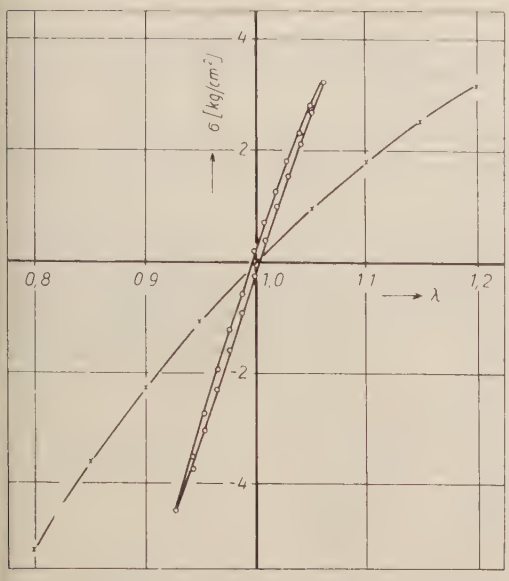


Abb. 4. Spannungs-Verformungs-Kurve bei Druck und Zug; Zylinderproben: A 1 = Naturkautschuk ohne Füllstoff, B 2 = Naturkautschuk mit Ruß

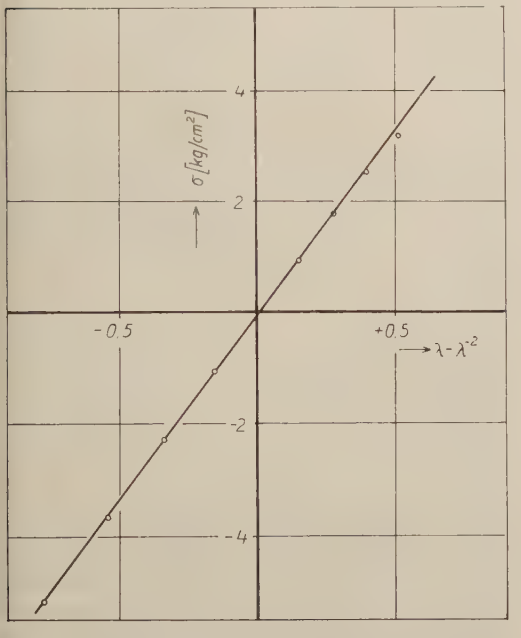


Abb. 5. Ermittlung des statischen Moduls E_0; aus der Neigung σ gegen $(\lambda - \lambda^{-2})$ erhält man $E_0 = 20{,}0$ kg/cm²; Zylinderprobe wie in Abb. 4: Naturkautschuk ohne Füllstoff (A 1)

größere Dehnungen beobachtet man Abweichungen, die man besser durch die Gleichung von *Martin, Roth* und *Stiehler* (3, 4) erfaßt:

$$\sigma = E_0 (\lambda^{-1} - \lambda^{-2})\, e^{A(\lambda - \lambda^{-1})} . \qquad [9]$$

Wir wollen die Gültigkeit dieser Gleichung nicht genauer untersuchen. Es sei nur noch auf folgende Zerlegung von Gl. [8] hingewiesen:

$$\sigma = E_0 [\lambda - 1] \frac{1}{\lambda} \left[\frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} \right) \right] . \qquad [12]$$

Der erste Faktor stellt das *Hooke*sche Gesetz dar ($\lambda - 1 = \varepsilon$), der zweite Faktor berücksichtigt die Querschnittsänderung der Probe und der dritte Faktor die Korrektur auf Grund der statistischen Theorie. Bei kleinen Dehnungen kann man den dritten Faktor vernachlässigen und erhält:

$$\sigma = E_0 (1 - \lambda^{-1}) . \qquad [13]$$

Die hier vorliegenden Meßwerte werden durch Gl. [8] wie auch Gl. [13] gut wiedergegeben. Die Meßgenauigkeit ist zu gering, um zwischen beiden Gleichungen entscheiden zu können.

Aus Abb. 5 erhält man bei der ungefüllten Qualität A 1 für $E_0 = 20{,}0$ kg/cm². Dieser Wert liegt etwas über dem der Abb. 2, in der man aus der Tangente $E_0 = 19{,}5$ kg/cm² erhält. Der Unterschied liegt an der Grenze der Meßgenauigkeit und ist u. U. auf den etwas größeren Formfaktor q bei den Zylinderproben zurückzuführen. Je geringer die Höhe der Probe, um so steifer wirkt die Probe, da die Haftung der Randzone stärker ins Gewicht fällt.

Aus der Definitionsgleichung Gl. [4] des statischen Moduls E_{stat} und Gl. [8] erhält man für ungefüllte hochelastische Qualitäten folgende Beziehung:

$$E_{\text{stat}} = \frac{E_0}{3} \frac{\lambda - \lambda^{-2}}{\lambda - 1} . \qquad [14]$$

Bei gefüllten Qualitäten beobachtet man eine stärkere Änderung von E_{stat} mit λ, als es aus Gl. [14] folgen würde. Man kann den Verlauf nicht mehr allein durch eine Querschnittsänderung oder durch die Voraussetzungen der statistischen Theorie erklären. Es läßt sich daher bei einem gefüllten Vulkanisat keine entsprechende Kenngröße E_0 angeben, die die Zug-Dehnungs-Kurve bei kleinen Dehnungen beschreibt. Im folgenden Kapitel werden wir sehen, daß auch der dynamische Modul bei gefüllten Qualitäten sehr stark ansteigt, je kleiner die Amplitude ist, und daß dies mit der Verstärkerwirkung der Füllstoffe zusammenhängt.

2. Dynamischer Modul und mechanischer Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Amplitude

Die dynamischen Kennwerte wurden mit dem weiterentwickelten Dämpfungsgerät nach *H. Roelig* (6, 7, 8) gemessen. Das Gerät

gestattet Untersuchungen nach dem Prinzip der erzwungenen Schwingungen außerhalb der Resonanz.

Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes wurde kürzlich von *H. Roelig* und *J. Schmahl* in Kautschuk und Gummi (9) gegeben. Es erübrigt sich daher, auf Einzelheiten einzugehen. Eine Zylinder- oder Streifenprobe wird mit einer zeitlich konstanten Mittelkraft auf Zug oder Druck beansprucht. Zusätzlich wird die Probe mit einem Exzenter einer sinusförmigen Wechselverformung ausgesetzt. Die Kraft wird mit einem Dynamometer gemessen und ebenso wie die Verformung auf optischem Weg registriert. Die Weiterentwicklung betrifft im wesentlichen die direkte Kompensation des Phasenwinkels. Zur Bestimmung des Phasenwinkels zwischen Kraft und Verformung bzw. des mechanischen Verlustfaktors ist es nicht mehr notwendig, die σ-ε-Ellipse auszuplanimetrieren. Außerdem kann man neben den dynamischen Größen die statische Vorbeanspruchung genau messen. Um auch bei kleineren Frequenzen messen zu können, wurde von *J. Schmahl* ein zusätzlicher Getriebekasten zwischen Synchronmotor und Exzenter geschaltet, so daß es jetzt möglich ist, Messungen in dem Bereich von 5 Hz bis 0,05 Hz durchzuführen.

Bei den erzwungenen Schwingungen mißt man die Amplituden der Wechsel-Verformung ε_a und Wechselspannung σ_a und die Phasenverschiebung δ zwischen beiden Größen. Hieraus erhält man 2 Kennwerte, den dynamischen Modul:

$$E' = \frac{\sigma_a}{\varepsilon_a} \cdot \cos \delta \qquad [15]$$

und den mechanischen Verlustfaktor:

$$d = \tan \delta \,. \qquad [16]$$

Die Verformung ε und die Spannung σ werden durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_a \sin \omega t \qquad [17]$$

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_a \sin (\omega t + \delta) \,, \qquad [18]$$

wenn σ_m [kg/cm²] = Mittelspannung
σ_a [kg/cm²] = Spannungsausschlag
ε_m = Mittelverformung
ε_a = Amplitude der Wechselverformung
δ = Phasenwinkel
ω = Kreisfrequenz
t [s] = Zeit

Man erkennt leicht, daß durch Angabe von 2 Kennwerten der Vorgang eindeutig fixiert ist. U. U. wird auch der Realteil E' und Imaginärteil E'' des komplexen Moduls angegeben:

$$E^* = E' + i\,E'' \qquad [19]$$

$$E'' = E' \tan \delta = \frac{\sigma_a}{\varepsilon_a} \sin \delta \qquad [20]$$

oder der mechanische Verlustfaktor tan δ und der Absolutbetrag des komplexen Moduls:

$$|E^*| = + \sqrt{E'^2 + E''^2} = \frac{\sigma_a}{\varepsilon_a} \,. \qquad [21]$$

Wir werden im folgenden die in Gl. [15] und [16] definierten Größen verwenden, da der Phasenwinkel δ im allgemeinen sehr klein ist und cos $\delta \approx 1$. Bei einem genauen Vergleich der statischen und dynamischen Messungen würde man dem statischen Modul E_{stat} besser den Absolutwert $|E^*|$ zuordnen.

Es sei noch auf einen Punkt hingewiesen, der für korrekte Messungen sehr wesentlich ist: Bei kleinen Verformungen der Probe kann man die Verformung des Dynamometers nicht vernachlässigen. Die am Gerät abgelesenen Werte sind zu korrigieren, und zwar nicht nur die Verformung ε_a, sondern auch der Phasenwinkel δ, da es sich um eine vektorielle Subtraktion handelt. Die genauen Beziehungen sind in der oben zitierten Arbeit (9) wiedergegeben[3]).

Der dynamische Modul E' und mechanische Verlustfaktor tan δ sind abhängig von verschiedenen Parametern:

$$E' = \varphi\,(T, f, \varepsilon_a, \varepsilon_m, q) \qquad [22]$$

$$\tan \delta = \psi\,(T, f, \varepsilon_a, \varepsilon_m, q) \,. \qquad [23]$$

Die Abhängigkeit von Temperatur T, Frequenz f und Formfaktor q wurde verschiedentlich untersucht (5, 7, 10 bis 13). Wir wollen hier nur die Abhängigkeit von ε_a an Messungen im hochelastischen Bereich betrachten, d. h. oberhalb der Einfriertemperatur (englisch: „transition temperature"), die bei den meisten Kautschukvulkanisaten bei einer Frequenz von 5 Hz zwischen -20 bis $-60°$ C liegt, und unterhalb der entsprechend kritischen Frequenz. Der Formfaktor wird so klein wie möglich gehalten. Auf die Abhängigkeit von der Mittelverformung ε_m gehen wir im letzten Kapitel ein.

In den Abb. 6, 7 und 8 sind die dynamischen Kennwerte für eine mit Ruß gefüllte Naturkautschukmischung – Qualität B 2 – in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $+10$ und $+70°$ C, von der Frequenz zwischen 0,05 Hz und 5 Hz und von der Amplitude ε_a zwischen 0,25 und 10% wiedergegeben. Eine gefüllte Qualität zeigt in diesem verhältnismäßig engen Bereich bereits eine beträchtliche Änderung des dynamischen Moduls E': bei niedriger Temperatur und kleinerer Amplitude einen Anstieg bis auf etwa den doppelten Wert. Die Frequenzabhängigkeit ist geringer: man findet ein Ansteigen von E' mit steigender Frequenz.

[3]) Bei der Ableitung in (9) wurde angenommen, daß die Spannung bzw. Kraft der Verformung nachhinkt. Tatsächlich eilt aber die Spannung der Verformung voraus, entsprechend Gl. [17] und [18]. Da aber der Ableitung eine rein geometrische Betrachtung zugrunde liegt, ändert sich an den angegebenen Endgleichungen nichts, lediglich das angegebene Vektordiagramm ist umzuzeichnen bzw. hat man sich entgegen dem sonstigen Gebrauch im Uhrzeigersinn rotierend vorzustellen.

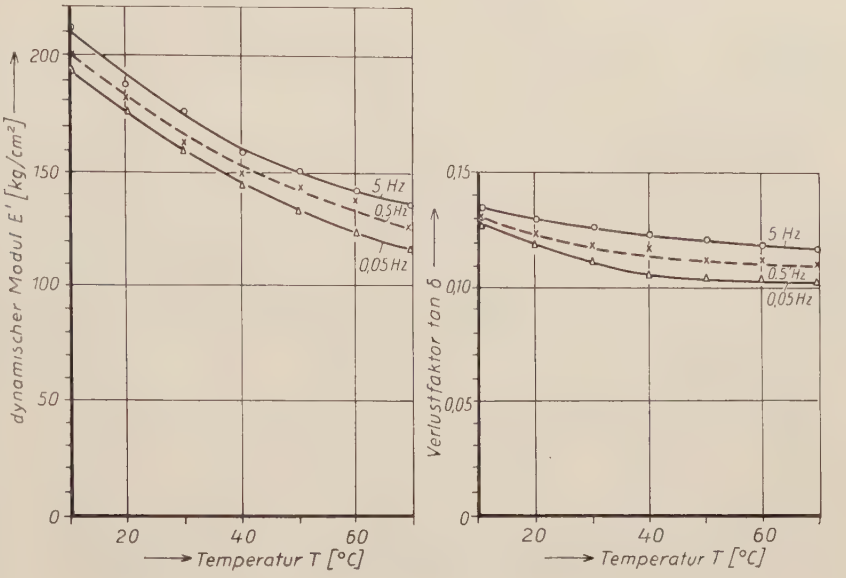


Abb. 6. Die dynamischen Kennwerte als Funktion der Temperatur T. Zylinderprobe: Naturkautschuk mit Ruß (B 2), Amplitude $\varepsilon_a = 0{,}8\%$

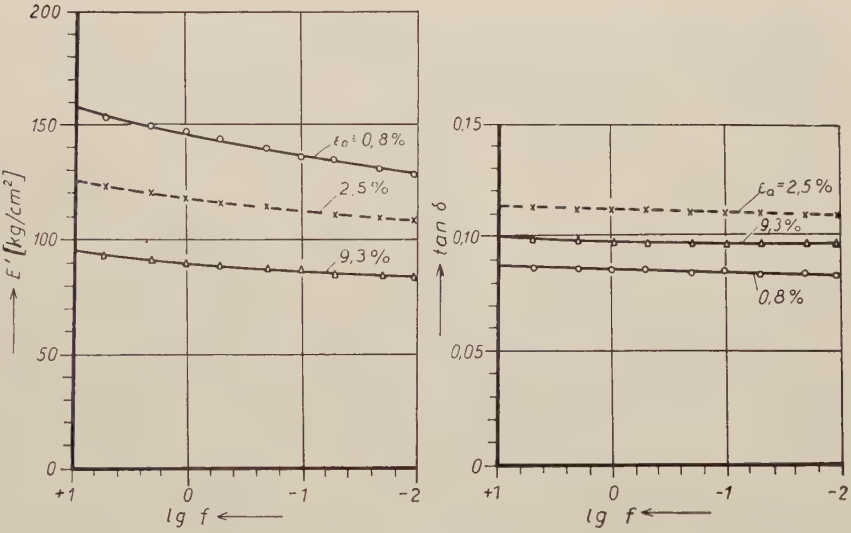


Abb. 7. Die dynamischen Kennwerte als Funktion der Frequenz f. Zylinderprobe: Naturkautschuk mit Ruß (B 2), Temperatur $T = 40°$ C

Um die Analogie zur Temperaturabhängigkeit besser zu erkennen, sind in Abb. 7 die größeren lg f-Werte nach links aufgetragen. Der mechanische Verlustfaktor steigt bei höherer Frequenz und niedrigerer Temperatur, dagegen läuft er in Abhängigkeit von der Amplitude über ein Maximum. Für eine ungefüllte Naturkautschuk-Qualität ist in dem hier gewählten Bereich kaum eine Änderung von E' und tan δ zu beobachten. In Abb. 9 und 10 zeigen wir die Amplitudenabhängigkeit für NR (= Naturkautschuk) ohne Füllstoff, mit steigender Dosierung Ruß (Philblack O) und mit steigender Dosierung Kieselsäurefüllstoff (Vulkasil S). Ohne Füllstoff sind E' und tan δ praktisch unabhängig von der Amplitude. Bei einer Füllung mit Ruß oder Kieselsäure ist aber eine starke Änderung mit der Amplitude festzustellen, und zwar ist die Änderung um so stärker, je höher die Füllstoffdosierung; der Effekt tritt in gleicher Weise bei Ruß und Kieselsäure auf.

Offensichtlich ist der Zusatz eines Füllstoffes die Ursache für die Amplitudenabhängigkeit. Von *A. R. Payne* (14) und neuerdings auch von *D. Bulgin* (15) wurden ähnliche Untersuchungen mit Ruß durchgeführt. Sie konnten zeigen, daß die Hauptänderung des dynamischen Moduls zwischen $\varepsilon_a = 10\%$ und 0,1% erfolgt, daß dagegen bei Verformungen unter 0,1% der dynamische

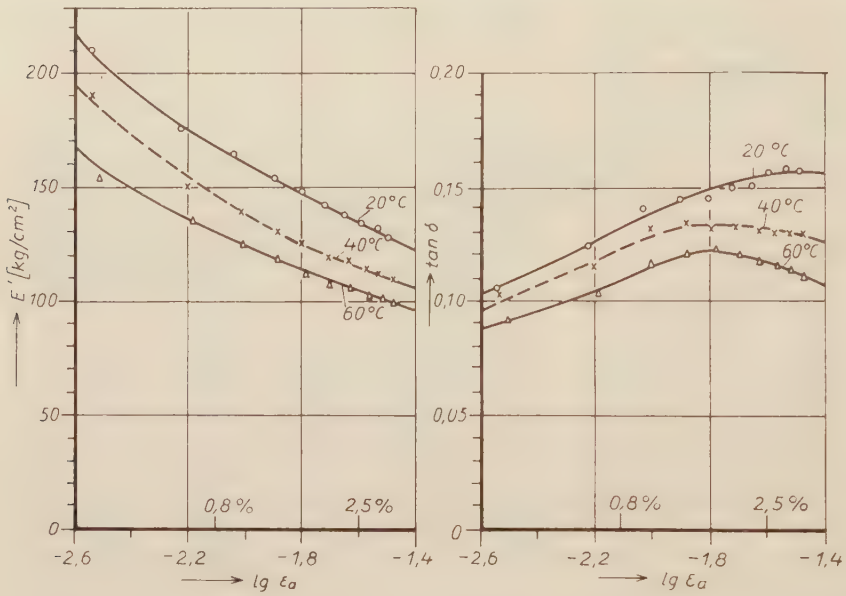


Abb. 8. Die dynamischen Kennwerte als Funktion der Amplitude ε_a. Zylinderprobe: Naturkautschuk mit Ruß (B 2), Frequenz $f = 5$ Hz

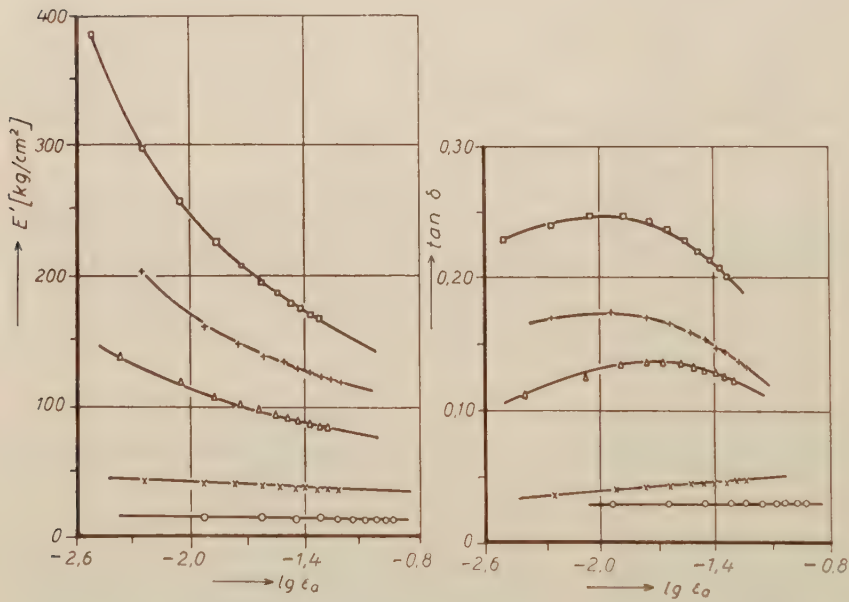


Abb. 9. Die dynamischen Kennwerte als Funktion der Amplitude ε_a für verschiedene Rußdosierungen. –○– Naturkautschuk ohne Füllstoff (A); –×– Naturkautschuk mit 25 T. Ruß (B 1), –△– Naturkautschuk mit 50 T. Ruß (B 2), –+– Naturkautschuk mit 75 T. Ruß (B 3), –□– Naturkautschuk mit 100 T. Ruß (B 4) Zylinderproben; Temperatur $T = 40°$ C; Frequenz $f = 5$ Hz

Modul konstant bleibt. Der Bereich $\varepsilon_a = 0{,}1\%$ bis 10% stimmt mit dem Bereich überein, in dem unsere Messungen durchgeführt wurden. Man beobachtet also in Abhängigkeit von der Amplitude einen ähnlichen Verlauf wie bei der Temperaturabhängigkeit in der Nähe der Einfriertemperatur; ein Ansteigen von E' – allerdings hier nicht um 2 bis 3 Zehnerpotenzen, sondern nur um einen Faktor 2 bis 5 – und an derselben Stelle ein Maximum von tan δ.

Es bieten sich auf diesem Wege Möglichkeiten, um charakteristische Unterschiede der Verstärkungseigenschaften der Füllstoffe zu erfassen. Wie wir sehen, zeigen nicht nur Ruße, sondern auch helle aktive Füllstoffe wie Vulkasil S dieses Verhalten. Bei größeren Dehnungen sind die Füllstoffteilchen anscheinend weit voneinander getrennt, und man erhält einen dynamischen Modul von der Größe wie bei den ungefüllten Mischungen. Bei kleinen Amplituden spielen dagegen Bindungen zwischen den Füllstoffteilchen und den Kautschukketten bzw. auch zwischen den Füllstoffteilchen untereinander eine Rolle. Je nach der Größe dieser

Bindekräfte kommt es zu einem mehr oder weniger starken Anstieg des Moduls bei kleineren Amplituden.

Bei der Aufnahme der Kurven $E' = f(\lg \varepsilon_a)$ und $\tan \delta = f(\lg \varepsilon_a)$ ist eine geringe Hysteresis zu beobachten, vgl. Abb. 11. Bei den Messungen von kleinen zu großen Amplituden liegen die E'-Werte höher als bei den Messungen in entgegengesetzter Richtung. Bei jedem Meßpunkt wurde E' und $\tan \delta$ nach einer Einstellzeit von 1 min gemessen. Es ist offensichtlich eine gewisse Zeit notwendig, bis die Füllstoff–Füllstoff- oder Füllstoff–Kautschuk-Strukturen bei Erhöhung der Amplitude zerstört werden und umgekehrt bei Erniedrigung der Amplitude sich wieder bilden. Offenbar handelt es sich um mechanisch reversible Strukturen, denn die Hysteresisschleifen wurden erst bei dem 3. Durchlauf aufgenommen. Thermodynamisch ist der Vorgang natürlich irreversibel, wie man aus dem Maximum von $\tan \delta$ ersieht, d. h. aus der Temperaturentwicklung während der Aufnahme der Hysteresis.

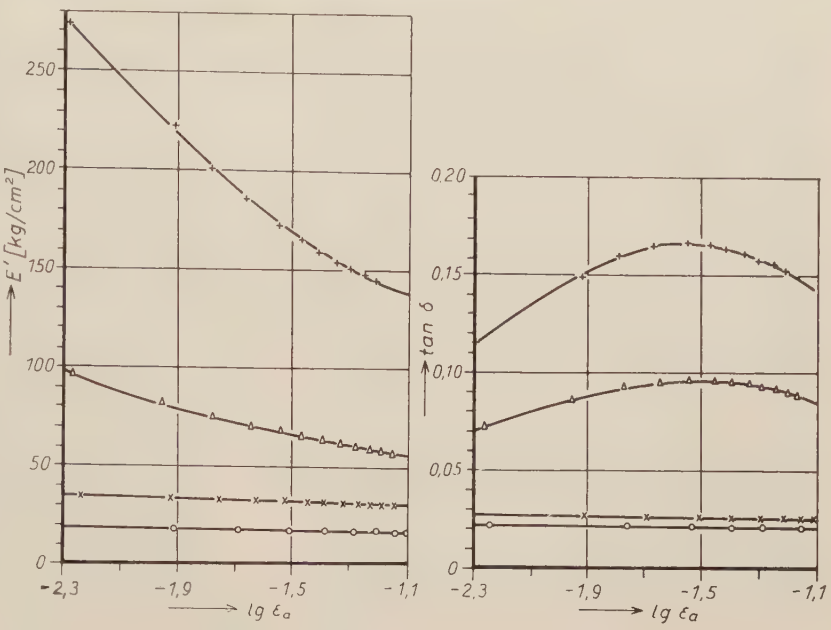


Abb. 10. Die dynamischen Kennwerte als Funktion der Amplitude ε_a für verschiedene Kieselsäurefüllstoff-Dosierungen. –○– Naturkautschuk ohne Füllstoff (A), –×– Naturkautschuk mit 25 T. Kieselsäurefüllstoff (C 1), –△– Naturkautschuk mit 50 T. Kieselsäurefüllstoff (C2), –+– Naturkautschuk mit 75 T. Kieselsäurefüllstoff (C3), Zylinderproben; Temperatur = 40° C, Frequenz $f = 5$ Hz

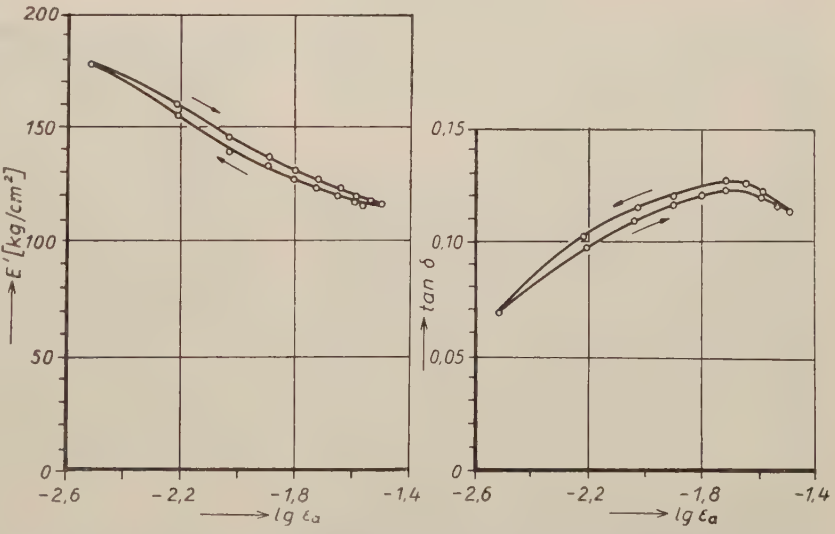


Abb. 11. Hysteresis bei der Messung der dynamischen Kennwerte als Funktion der Amplitude. Zylinderprobe: Naturkautschuk mit Ruß (B 2), Temperatur: $T = 40°$ C, Frequenz $f = 5$ Hz, vgl. Abb. 8

Wie wir gesehen haben, bestehen zwischen den gefüllten Vulkanisaten und den hochelastischen ungefüllten Vulkanisaten hinsichtlich der Amplitudenabhängigkeit der dynamischen Kenngrößen wesentliche Unterschiede. Die ungefüllten Vulkanisate zeigen praktisch keine Abhängigkeit von der Amplitude. Ein geringer Einfluß ist durch die gekrümmte Zug-Dehnungs-Kurve bzw. durch die Querschnittsänderung der Probe zu erklären, falls man die Amplitude erhöht. Zur Abschätzung der Größe dieses Einflusses wollen wir annehmen, daß Gl. [8] gilt und daß die statische Mitteldehnung $\varepsilon_m = 0$; so erhält man für E' folgende Abhängigkeit von ε_a:

$$\frac{E'}{E_0} = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{2}{(1+\varepsilon_a)^2\,(1-\varepsilon_a)^2}\right). \qquad [24]$$

Bei der Berechnung wird E' gleich der Neigung der Sehne vom Nullpunkt ($\varepsilon_m = 0$) bis zum Punkt ε_a, σ_a gesetzt und außerdem angenommen, daß die periodische Verformung ε_a symmetrisch zum Nullpunkt ist. Als Folge von Gl. [8] kann dann nicht gleichzeitig σ_a im Zug- und Druckbereich die gleiche Größe haben. Experimentell müßte man bei größeren Amplituden eine Krümmung der ε-σ-Ellipse beobachten und könnte dann die Bedingungen so einstellen, daß die Ellipse zwischen $+\varepsilon_a$ und $-\varepsilon_a$ liegt und zwischen $+\sigma_a^{(1)}$ und $-\sigma_a^{(2)}$, wobei

$$|\sigma_a^{(1)}| < |\sigma_a^{(2)}| .$$

Aus Gl. [24] folgt nur eine geringe Abhängigkeit des dynamischen Moduls E' von der Amplitude ε_a:

σ_a	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
E'/E_0	1,00013	1,00053	1,0033	1,014	1,057	1,185

Bei unseren Messungen bis zu Amplituden von $\varepsilon_a = 10\% = 0{,}1$ müßte bei der ungefüllten Qualität A 1 ein Anstieg von E' um 1,4% zu beobachten sein. Dieser Effekt liegt aber in der Größenordnung der Meßgenauigkeit von E' und ist nicht feststellbar.

Man hat also bei den ungefüllten Vulkanisaten bis zu Dehnungen von $\varepsilon_a = 10\%$ einen linearen Bereich, in dem das *Hooke*sche Gesetz gilt, dagegen bei den gefüllten Vulkanisaten nur bis zu $\varepsilon_a = 0{,}1\%$.

Wir wollen noch die Parallele zum statischen Modul E_{stat} im ersten Kapitel ziehen. Hier wurde ein Ansteigen von E_{stat} bei kleinen Verformungen beobachtet, für die Qualität B 2 von 25 kg/cm², bei 50% Dehnung bis zu 58 kg/cm², bei 2% Dehnung vgl. Abb. 3. Der Wert E_0 aus der Tangente betrug 78 kg/cm². Diese Werte stimmen also etwa mit den Werten des dynamischen Moduls überein, wenn man die 20° C-Kurve in Abb. 8 bei großen Dehnungen betrachtet. Will man einen genauen Anschluß von E_{stat} an den dynamischen Modul E' erreichen, so ist auch die Abhängigkeit von der Frequenz und vom Formfaktor zu beachten. Auch ist die etwas verschiedene Definition von E_{stat} und E' zu berücksichtigen.

3. Zug-Dehnungs-Kurve bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten

Für Vulkanisate ist die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit des dynamischen Moduls bekannt. Man beobachtet bei niedrigeren Temperaturen und höheren Frequenzen ein Ansteigen des dynamischen Moduls E' – vgl. Abb. 6 und 7 –, das um so stärker wird, je weiter man sich dem Einfrierbereich nähert. Beim Übergang vom hochelastischen zum stahlelastischen Bereich steigt der dynamische Modul schließlich um 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei dem oben definierten statischen Modul E_{stat} in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit zu erwarten. Wie oben bereits auseinandergelegt, verläuft der sogenannte „statische" Versuch auch mit einer von Null verschiedenen Verformungsgeschwindigkeit, und der Unterschied zum dynamischen Versuch ist mehr gradueller Natur. Um diesen Sachverhalt experimentell zu unterbauen, haben wir Zug-Dehnungs-Versuche bis zu hohen Verformungsgeschwindigkeiten durchgeführt.

Da man an den normalen Zerreißmaschinen nur bis zu Vorschubgeschwindigkeiten von 2000 mm/min messen kann, wurde in unserer Prüfabteilung von *W. Heidemann* ein Gerät entwickelt, mit dem man Messungen mit Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 20 m/s durchführen kann. Kürzlich wurde über diese Apparatur ausführlich berichtet (16).

Es rotiert eine Kette mit der betreffenden Prüfgeschwindigkeit, an der ein Haken befestigt ist, der eine Ringprobe faßt, dehnt und zum Zerreißen bringt. Die Änderung der Kraft kann mit einem Dynamometer mittels Dehnungsmeßstreifen und die Änderung der Dehnung mit einem Ringpotentiometer auf einem Oszillographen registriert werden. Man kann bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 m/s das Zug-Dehnungs-Diagramm aufnehmen. Diese Vorschubgeschwindigkeit entspricht bei dem Normring I – vgl. DIN 53504 – einer Verformungsgeschwindigkeit von 290 1/s. Es ist allerdings zu beachten, daß im Gegensatz zu den Versuchen im ersten Kapitel hier nur die Zug-Dehnungs-Kurve einmalig durchlaufen wird und Wiederholungen nicht möglich sind.

Die Verformungsgeschwindigkeit ist definiert durch:

$$r = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{dL}{dt} \left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right], \qquad [25]$$

wenn

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} . \qquad [6]$$

Ebenso wie man die Verformung ε prozentual oder als dimensionslose Zahl angeben kann, kann man die Verformungsgeschwindigkeit entweder in % je s oder in $1/s$ angeben. Die beiden Angaben unterscheiden sich lediglich um den Faktor 100.

In Abb. 12 sind die experimentellen Ergebnisse für verschiedene Vulkanisate mit und ohne Füllstoff dargestellt. Die Rezepturen der Vulkanisate sind in Tab. 2 (S. 118) zu finden. Die Messungen wurden bei Raum-

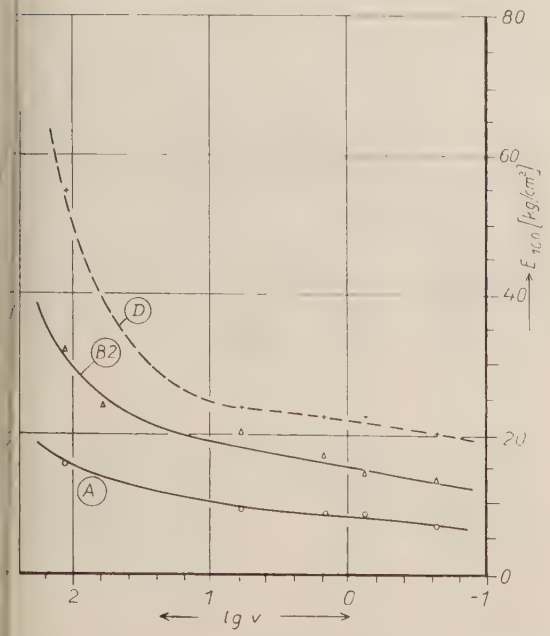


Abb. 12. Modul E_{100} als Funktion der Verformungsgeschwindigkeit v. –○– Naturkautschuk ohne Füllstoff (A), –△– Naturkautschuk mit Ruß (B 2), —+— Styrol-Butadien-Kautschuk mit Ruß (D)

temperatur durchgeführt. Es wurde der Modul E_{100} gegen lg v aufgetragen, und zwar mit steigenden lg v-Werten nach links, um das von der Temperaturabhängigkeit her gewohnte Bild zu erhalten. Der Modul E_{100} wurde bei 100% Dehnung entsprechend der Definition in Gl. [4] berechnet. Nach den obigen Darlegungen würden die Modulwerte bei kleineren Dehnungen höher liegen, dies ist bei einem Vergleich der Absolutwerte zu beachten.

Uns interessiert hier die Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit. Wie man aus Abb. 12 sieht, findet man tatsächlich den erwarteten Anstieg bei höheren Geschwindigkeiten, und zwar bei den gefüllten Qualitäten – B 2 und D – stärker als bei der ungefüllten Qualität A.

Eine weitere quantitative Fassung dieser Kurven können wir nicht geben, da die Meßmethode für kleine Dehnungen noch verbessert werden muß. Das Gerät war zunächst zur Messung der Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung vorgesehen und nicht für die Erfassung des Anfangsbereiches der Zug-Dehnungs-Kurve. Aus demselben Grunde konnte nur der Modul E_{100} bei 100% Dehnung angegeben werden, obwohl die Modulwerte bei kleineren Dehnungen stärker interessieren würden.

4. Dynamischer Modul in Abhängigkeit von der statischen Vorbeanspruchung

Wir haben gezeigt, daß bei dem Zug-Dehnungs-Versuch und dem dynamischen Versuch praktisch derselbe Kennwert gemessen wird, nur bei verschiedenen Frequenzen und Amplituden. Jetzt sollen beide Versuche überlagert werden: es wird die Zug-Dehnungs-Kurve mit einer niedrigen Verformungsgeschwindigkeit bzw. mit einer Frequenz von ca. 0,001 Hz aufgenommen und gleichzeitig der eigentlich dynamische Versuch mit 5 Hz und einer Amplitude von 1% durchgeführt, d. h. es werden die dynamischen Kennwerte an verschiedenen Stellen der Zug-Dehnungs-Kurve bestimmt. Wir werden sehen, daß der dynamische Modul E' von der Vorbeanspruchung abhängt und in erster Näherung gleich der Tangente an die Zug-Dehnungs-Kurve gesetzt werden kann.

Die Zug-Dehnungs-Kurve wird durch eine Funktion

$$\sigma_m = f(\lambda)$$

beschrieben,

wobei σ_m die Mittelspannung und
λ die Mittelverformung

bedeuten.

Den Modul E' können wir daher durch folgende Funktionen beschreiben:

$$E' = f(\sigma_m) \qquad [26]$$

oder

$$E' = f(\lambda)\,. \qquad [27]$$

In einer früheren Arbeit (17) wurden die Kurven entsprechend Gl. [26] dargestellt; man kommt aber zu einer einfacheren Beziehung insbesondere für ungefüllte Qualitäten, wenn man die zweite Darstellungsmöglichkeit entsprechend Gl. [27] wählt.

Für ein ungefülltes Vulkanisat gilt die statistische Theorie und für die Zug-Dehnungs-Kurve die Beziehung:

$$\frac{\sigma}{E_0} = \frac{1}{3}(\lambda - \lambda^{-2})\,. \qquad [8]$$

Falls E' mit der Neigung der Tangente an die Zug-Dehnungs-Kurve übereinstimmt, hat man Gl. [8] nur zu differenzieren:

$$\frac{E'}{E_0} = \frac{d}{d\lambda}\left(\frac{\sigma}{E_0}\right) = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{2}{\lambda^3}\right). \qquad [28]$$

Man erkennt, daß der dynamische Modul sehr stark von der Dehnung abhängt. Bei starker Zusammendrückung $\lambda < 1$ wirkt die Probe steifer, dagegen bei größerer Dehnung $\lambda > 1$ weicher. In Abb. 13 sind Messungen des dynamischen Moduls E' an der Qualität A zwischen $\lambda = 1{,}0$ bis 1,2 dargestellt,

und man sieht, daß Gl. [28] den Verlauf gut wiedergibt.

Man erhält für $E_0 = 22{,}8$ kg/cm² einen etwas höheren Wert als bei dem statischen Versuch in Abb. 5; dort erhielt man für dieselbe Qualität: $E_0 = 20{,}0$ kg/cm². Wir möchten diesen Unterschied auf die verschiedene Verformungsgeschwindigkeit bzw. Frequenz zurückführen. E_0 ist noch keine eigentliche Materialkonstante: sie ist wohl unabhängig

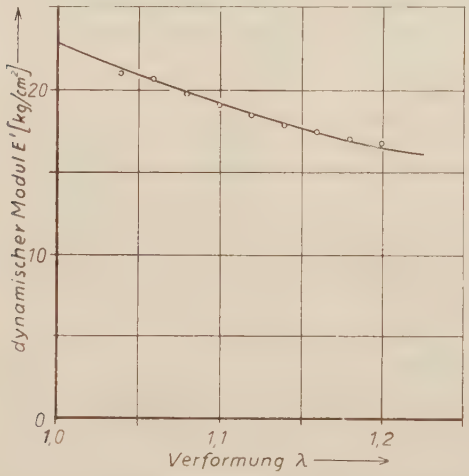


Abb. 13. Dynamischer Modul E' als Funktion der Mittelverformung für Naturkautschuk ohne Füllstoff (A). Streifenprobe, Frequenz $f = 7{,}5$ Hz, Amplitude $\varepsilon_a = 2\%$. ○ = Punkte, experimentell bestimmt, ——— = theoretische Kurve für $E_0 = 22{,}8$ kg/cm²

von der Verformung λ, aber noch eine Funktion der Frequenz f. Würde man den dynamischen Modul zwischen $\lambda = 1{,}0$ bis 1,2 bei niedrigerer Frequenz bestimmen, so würde man einen kleineren E_0-Wert erhalten.

Bei der gefüllten Qualität B 2 erhält man in dem Bereich $\lambda < 1{,}2$ einen stärkeren Abfall von E' mit λ, der sich durch Gl. [28] nicht quantitativ fassen läßt, vgl. Abb. 14. Da aber für die gefüllte Qualität bereits Gl. [8] nicht mehr gilt, ist hier auch die Anwendung von Gl. [28] sinnlos. Bei größeren λ-Werten wird außerdem ein anderer Effekt bestimmend, hier steigt der dynamische Modul E' wieder an. Offensichtlich tritt durch die Dehnung bereits eine Orientierung der Kettenmoleküle ein – Kristallisation –, und der Stoff wirkt dynamisch härter. Betrachtet man die dazugehörende Zug-Dehnungs-Kurve in Abb. 3, so erkennt man oberhalb $\lambda = 1{,}3$ eine entgegengesetzte Krümmung bzw., daß die Neigung der Tangente steigt. Auch hier ist also der Ansatz durchaus berechtigt, die Neigung der Tangente dem dynamischen Modul gleichzusetzen, nur müßte man die Zug-Dehnungs-Kurve erst selbst quantitativ fassen.

In Abb. 3 wurde von der Zug-Dehnungs-Kurve nur die Mittellinie gezeichnet, tatsächlich stellt sie aber infolge der Hysteresis eine S-Schleife dar, d. h. die Tangenten sind verschieden, je nachdem ob man sich auf der oberen Hälfte der Schleife befindet oder auf der unteren. Tatsächlich beobachtet man auch ein entsprechendes Verhalten der E'-

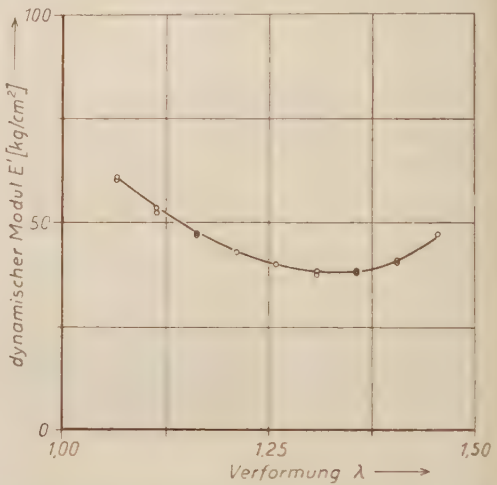


Abb. 14. Dynamischer Modul E' als Funktion der Mittelverformung für Naturkautschuk mit Ruß (B 2). Streifenprobe, Frequenz $f = 7{,}5$ Hz, Amplitude $\varepsilon_a = 3{,}8\%$

Werte. Der dynamische Modul ist davon abhängig, ob man von großen zu kleinen λ-Werten mißt oder umgekehrt; er ist damit von der Vorgeschichte abhängig.

Wir haben in dieser Arbeit den statischen Modul und den dynamischen Modul miteinander verglichen. Es hat sich gezeigt, daß man einen solchen Vergleich nur ziehen kann, wenn man die Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Frequenz, Amplitude und Mittelverformung beachtet. Hier wurde nur eine bestimmte dynamische Methode herangezogen. Bei einem Vergleich der verschiedenen dynamischen Methoden untereinander sind ähnliche Überlegungen anzustellen. Man wird nur dann dieselben Kennwerte mit den verschiedenen dynamischen Geräten messen, wenn man die aufgezählten Parameter beachtet und gleich groß wählt.

Zusammenfassung

Aus erzwungenen Schwingungen an auf Dehnung beanspruchten Proben wurden die visko-elastischen Kennwerte in Abhängigkeit von der Amplitude und Mitteldehnung bei 5 Hz ermittelt. Man findet bei Vulkanisaten, die mit Ruß oder aktiver Kieselsäure

efüllt sind, bei Amplituden von 0,1% bis 10% ein Ansteigen des dynamischen Moduls und ein Maximum des mechanischen Verlustfaktors. Die Abhängigkeit von der Mitteldehnung kann man quantitativ fassen, wenn man den dynamischen Modul gleich der Tangente an die Zug-Dehnungs-Kurve setzt.

Um den Zusammenhang zwischen dem dynamischen Modul und dem aus der Zugdehnungskurve ermittelten statischen Modul aufzuzeigen, wurden Zug-Dehnungs-Kurven bei kleinen Dehnungen und bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten bis zu 20000%/s aufgenommen. Bei kleinen Dehnungen erhält man einen Anschluß der Werte des statischen Moduls an den dynamischen Modul. Mit größerer Verformungsgeschwindigkeit steigt der statische Modul an; er verhält sich ähnlich wie der dynamische Modul in Abhängigkeit von der Frequenz.

Schrifttum

1) *Stuart, H. A.*, Hochpolymere Bd. 4, S. 129f. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).
2) *Mooney, M.*, J. Colloid Sci. **6**, 96 (1951).
3) *Martin, G. M., F. L. Roth* und *Stiehler*, Trans. IRI **32**, 189 (1956).
4) *Wood, L. A.*, Rubber Chem. Techn. **32**, 1 (1959).
5) *Kainradl, P.* und *F. Händler*, Kautschuk und Gummi **10**, WT 279 (1957).
6) *Roelig, H.*, Kautschuk **15**, 7 (1939).
7) *Roelig, H.*, Kautschuk **19**, 47 (1943).
8) *Roelig, H.* und *W. Heidemann*, Kunststoffe **38**, 125 (1948).
9) *Roelig, H.* und *J. Schmahl*, Kautschuk und Gummi **13**, WT 221 (1960).
10) *Nolle, A. W.*, J. Polym. Sci. **5**, 1 (1950).
11) *Waring, J. R. S.*, Ind. Engng. Chem. **43**, 452 (1951).
12) *Ecker, R.*, Kautschuk und Gummi **9**, WT 2 (1956).
13) *de Meij, S.* und *G. J. van Amerongen*, Kautschuk und Gummi **9**, WT 56 (1956).
14) *Payne, A. R.*, J. Appl. Polym. Sci. **7**, 127 (1960).
15) *Bulgin, D., H. Schilling, G. D. Hubbard, G. Lamming, M. Madden* und *J. A. Clayton*, DKG-Tagung 4. bis 8. 10. 1960 in Berlin (noch nicht veröffentlicht).
16) *Fromandi, G., R. Ecker* und *W. Heidemann*, Kautschuk und Gummi **13**, WT 25 (1960).
17) *Kempermann, Th.* und *R. Clamroth*, Kautschuk und Gummi **12**, WT 96 (1959).

Aus dem Institut für Polymere an der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Nichtlineare Deformation. I

Stauchung zylindrischer Proben

Von G. Binder) und F. H. Müller*

Mit 42 Abbildungen in 59 Einzeldarstellungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 22. Februar 1961)

1. Einleitung und Problemstellung

Das Auftreten erhöhter Temperatur im Bereich des Halses bei heterogener Kaltverstreckung legt nahe, die Ausbildung der Fließzone durch örtliche Wärmezufuhr von außen zu unterstützen (1, 2). Insbesondere sollte sich auf diese Art eine heterogene Verstreckung auch dann noch erreichen lassen, wenn – wie bei dickeren Stangen – das Material brechen würde, statt sich zu verformen.

Zwischen Streckung und Stauchung bestehen Zusammenhänge. Somit erscheint es möglich, durch Stauchversuche, die technisch gewisse Erleichterungen in der Durchführung bringen, neue Gesichtspunkte auch für die Streckung zu gewinnen.

Untersuchungen der Stauchung wurden zwar schon von anderer Seite durchgeführt, bisher jedoch nur als rein mechanisches Phänomen, *ohne Beachtung etwa auftretender Temperaturerhöhungen* bzw. -gradienten im Mantel während der Verformung, angesehen.

*) Dissertation *G. Binder*, D 4 Universität Marburg/L.

Aufgabe war es, die *Stauchung* unter Berücksichtigung der thermischen Effekte zu untersuchen und auf Grund der Ergebnisse Verstreckungen mit Fließzone bei zusätzlicher Heizung durchzuführen.

Das erstere wurde in dieser Arbeit behandelt. Das zweite Problem wird in einer folgenden Veröffentlichung gebracht.

2. Versuchstechnik

Für die Versuche stand eine 40 t Zug-Druck-Prüfmaschine der Firma *Mohr & Federhaff*, Mannheim, zur Verfügung. Die Maschine arbeitet nach dem Prinzip der gesteuerten Hydraulik mit eingebauterKraft-Weg-Aufzeichnung (Pendelmanometer).

Da die Apparatur für technische Prüfzwecke eingerichtet ist, mußte sie für physikalische Messungen in geeigneter Weise ergänzt werden.

Um aus den ermittelten Daten auch zeitabhängige Eigenschaften zu erhalten, wurden Vorkehrungen getroffen, daß die Deformation auch bei veränderlicher Kraft mit geregeltem Zeitprogramm, z. B. mit konstanter Geschwindigkeit, abläuft, auch dann noch, wenn starke Kraftänderungen stattfinden.

Prinzipiell ist für diesen Fall ein Handhebel zur Nachregelung an der Maschine vorgesehen. Eine sichere und ausreichend rasche Nachregelung ließ sich aber erst nach Einbau eines mechanisch arbeitenden Reglers erzielen (Techn. Einzelheiten s. Anhang 1).

Außerdem wurde eine zusätzliche Kraft-Zeit-Registrierung eingerichtet. Die Kraftwerte wurden mittels eines Potentiometers linear vom Pendelmanometer abgenommen und elektrisch registriert. Gleichzeitig konnten die Temperaturen von in die Meßproben eingesetzten Thermoelementen auf demselben Schreiber registriert werden (Einzelheiten s. Anhang 2). Die elektrische Anlage wurde durch Endausschalter – für einstellbare Kräfte, Wege und Zeiten, sowie bei Bruch der Probe – erweitert, die eingebaute Kraft-Weg-Registrierung zur Vergrößerung oder Verkleinerung der aufzutragenden Wege für verschiedene Bereiche umschaltbar gestaltet.

Die Temperiereinrichtungen für die Meßproben bei Stauchung bestanden aus technischem Aluminium hoher mechanischer Festigkeit (Bereich: —100 bis +220° C). Die Wärmeisolation gegen die Druckplatten der Maschine erfolgte durch Zwischenschaltung von gefüllten Phenolharzplatten aus Trolitan Super, das sich als ausreichend druckfest erwies (Einzelheiten s. Anhang 3).

Materialvorbereitung

Die Proben wurden zylindrisch gedreht, wobei die Höhe h stets gleich dem Durchmesser d gewählt wurde, die gewünschten Temperaturmeßstellen (Kupfer-Konstantan) in axiale Bohrungen eingekittet.

Genauigkeit der gemessenen Kurven

In diesen Untersuchungen kam es darauf an, vor allem Vergleichswerte für verschiedene Materialien, sowie für Material gleicher Art bei verschiedener Vorbehandlung und unter verschiedenen Prüfbedingungen zu gewinnen.

Dies erfordert keine extremen Ansprüche an die *Absolut*genauigkeit der Weg- und Kraftmessungen[1]). Zu verlangen ist jedoch eine ausreichende Relativgenauigkeit und Reproduzierbarkeit. Die zu diskutierenden Effekte lagen sämtlich weit außerhalb der erreichten relativen – und in den meisten Fällen auch der absoluten – Fehler.

Für exakte Abmessungen der Prüfkörper sowie ausreichende Linearität der Registrierungen bzw. Auswertungen wurde Sorge getragen.

Auch hinsichtlich der Temperaturmessungen kam es in erster Linie nicht auf hohe Absolutgenauigkeiten an, sondern auf die Form der Kurven.

Die Kenntnis bzw. Konstanz der Stauchgeschwindigkeit ist für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr wesentlich. Auch die eingebaute Regelung bzw. die Art der Steuerung der Maschine ließ eine völlige Konstanz, unabhängig vom Belastungsverlauf, leider noch nicht erreichen. Die Abweichungen steigen vielmehr proportional zum Kraftanstieg pro Deformationsweg. Sie betragen z. B. —10% für $dK/ds = 5 \cdot 10^3$ kp/cm. Bei konstant bleibender Kraft dagegen liegen sie bei nur $\pm$ 1%.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse setzt naturgemäß gleichförmiges Material voraus. Abweichungen dieser Art (Inhomogenitäten, Unterschiede in den gelieferten Provenienzen, Änderungen im Feuchtezustand) seien bei Darstellung der Ergebnisse diskutiert.

[1]) Die Maschine entspricht nach Angaben der Lieferfirma der DIN 51221, Güteklasse 1, womit für jeden Meßwert oberhalb 10% des kleinsten Lastbereiches eine Genauigkeit von $\pm$ 1% gewährleistet ist.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Mechanische Untersuchungen bei Stauchung

Stauchung und Streckung können im Kurventyp überraschende Ähnlichkeit besitzen. Das ist selbst dann der Fall, wenn Gestalt und Größe der Proben extrem verschieden sind (Abb. 1).

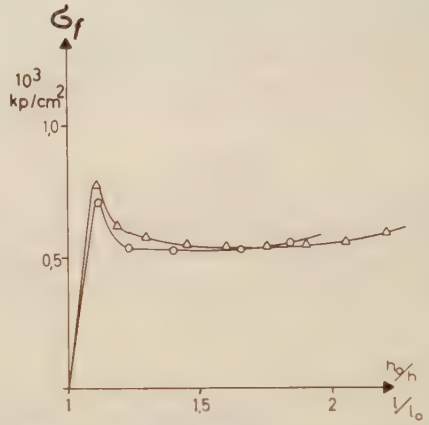


Abb. 1. Streckung eines Bändchens (3) und Stauchung eines Zylinders aus PVC.
△ = Bändchen 2,5 cm × 0,0084 cm²
○ = Zylinder 2,0 cm × 3,1 cm²
σ_f = „Formale" Spannung

Man muß jedoch erwarten, daß der Kraft-Deformations-Verlauf bei Stauchung von der gewählten Form der Meßproben – für Zylinder z. B. vom Verhältnis Grundfläche zu Höhe – abhängt. Es zeigt sich, daß die Unterschiede der Kurven für geringe Variation des Verhältnisses von h_0/d_0 nahe 1 relativ unbedeutend sind (Abb. 2).

Der Einfluß der Zylinderform in weiten Grenzen wurde übrigens von *Ito* (4) ein-

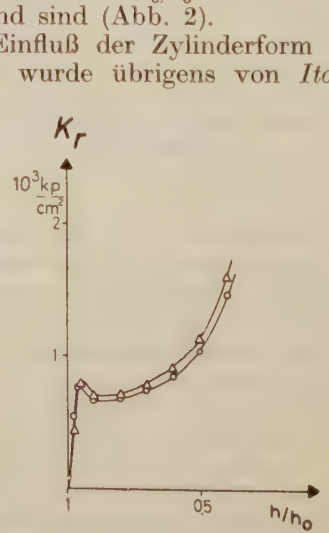


Abb. 2. Kraftverlauf K_r (pro Ausgangsfläche) bei Stauchung zweier PVC-Zylinder verschiedener Form.
△ = $h_0/d_0 = 1{,}0$, ○ = $h_0/d_0 = 1{,}3$

ehender untersucht. Er nimmt mit der elativen Vergrößerung der Druckflächen tark zu. Die folgenden Betrachtungen wer- en hiervon jedoch nicht beeinflußt, da stets onstante Verhältnisse ($d = h$) gewählt wurden.

Die Art des Probenmaterials wird sich bei Stauchung ebenfalls auf die Gestalt der De- ormationsdiagramme auswirken.

Abb. 3 bis 7 zeigen, daß die Kurven zu Beginn der Deformation häufig ein Maximum, einen *Pik*[2]), besitzen.

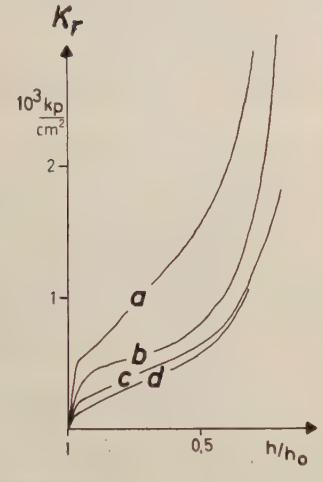


Abb. 3. Stauchung von Polymeren ohne Kraftpik. a) 6-PAm; b) PP; c) PÄe; d) PTFA

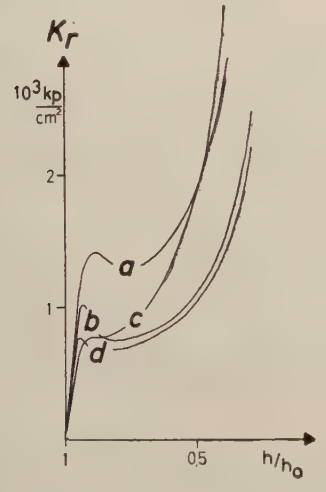


Abb. 4. Stauchung von Polymeren mit Kraftpik. a) PMMA; b) PS; c) PCarb.; d) PVC

Dieser Pik tritt besonders häufig bei Polymeren auf, ist aber nicht typisch allein für diese, sondern erscheint z. B. auch bei Weichmetallen (Abb. 5). Wenn auch

[2]) Im Schrifttum wird häufig das englische Wort Peak (scharfe Spitze, Berg) übernommen. Da im Duden 1958 eine deutsche Schreibweise Pik mit gleicher Bedeutung aufgenommen ist, verwenden wir diese.

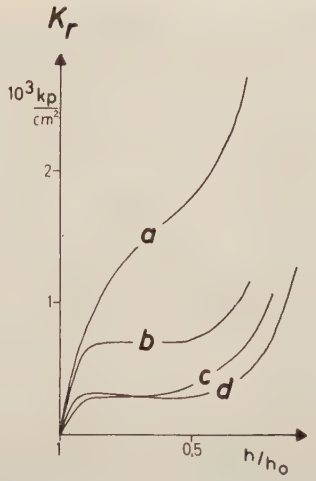


Abb. 5. Stauchung von weichen Metallen bei verschiedenen Temperaturen. a) Zinn (*Kahlbaum*), 20° C; b) *Wood*metall, 20° C; c) Zinn, 157° C; d) *Wood*metall, 52° C

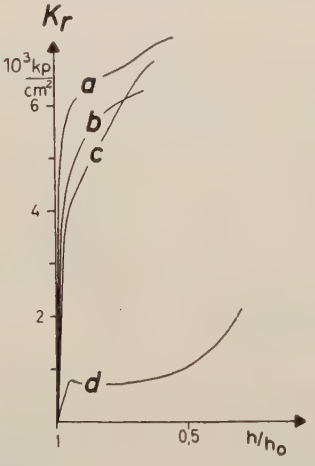


Abb. 6. Stauchung von harten Metallen (PVC zum Vergleich). a) Stahl; b) Aluminium; c) Messing; d) PVC

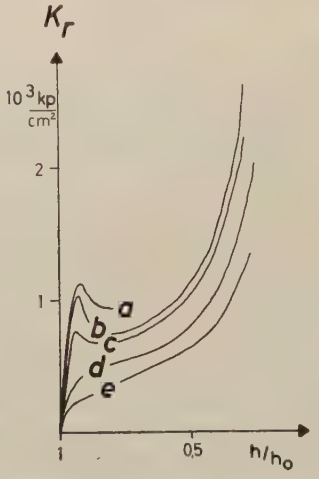


Abb. 7. Stauchung von Vinylpolymeren. a) P'Vinylcarbazol; b) PS; c) PVC; d) PP; e) PAe

Metalle dieser Art sich ebenso leicht deformieren lassen wie einige Polymere, liegen die Deformationskräfte für andere Metalle in einer höheren Größenordnung.

Bei diesen Versuchen besaßen nicht alle Zylinderproben gleiches Volumen. Nur die Bedingung Höhe = Durchmesser wurde stets eingehalten.

Um Vergleiche zwischen den Kurven ziehen zu können, wurde die auf der Ordinate aufgetragene Deformationskraft K_r stets auf den Ausgangsquerschnitt 1 cm² bezogen, die Höhe auf die Anfangshöhe reduziert.

Da sich während des Versuchs Form und Querschnitt der Proben wesentlich verändern, wäre es angebracht, eine Reduktion auf „wahren" Querschnitt für die jeweilig erreichte Deformation durchzuführen.

Führt man diese durch, so erscheinen die Kurven im Typus ausgeprägter, wie die Abb. 8 und 9 im Vergleich mit Abb. 3 und 4

Abb. 8

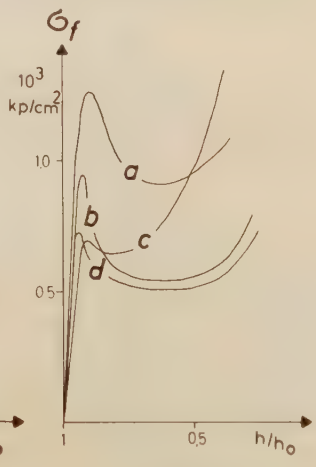


Abb. 9

Abb. 8 und 9. Verlauf der „formalen Spannung" bei Stauchung verschiedener Polymerer entsprechend Abb. 3 und 4

zeigen. Es fragt sich jedoch, ob bei einer derart stark nichtlinearen Verformung, wie es die Stauchung Polymerer ist, eine solche „formale" Reduktion physikalisch noch sinnvoll und eindeutig ist[3]).

Die Unterschiede der Geometrie der Verformung bei Zug und Stauchung bedingen, daß beim Zugversuch ein großer Volumenanteil der Proben unabhängig von der Einspannung einem definierten und uniaxialen Spannungszustand unterliegt, der eine Umrechnung auf wahre Spannung – bei zusätzlicher Messung der zugehörigen Querschnittsveränderung – noch sinnvoll erscheinen läßt. Bei einer Stauchung bleibt – da man die Proben nur relativ kurz dimensionieren kann – für alle Teile der „Randeinfluß" der pressenden Platten wirksam, so daß der lokale Spannungszustand an allen Stellen in der Zylinderprobe stark variiert.

Es kann also nur eine Reduktion der Spannung in einer ersten sehr groben Näherung (durch Multiplikation mit h/V) vorgenommen werden[4]). Diese bleibt deshalb „formal", weil der Spannungszustand in den Proben nicht homogen ist.

Bei Stauchung ist ganz allgemein eine tonnenartige Verformung typisch. Der Grad der Abweichung von der zylindrischen Verformung hängt von den verwendeten Materialien und deren Oberflächenbehandlung, sowie auch von der Oberfläche der Druckplatten ab (Abb. 10).

Über die unterschiedliche Verformung der Volumenelemente an verschiedenen Stellen des Zylinders erhält man Anhaltspunkte aus zerlegten, vor der Deformation innerlich markierten Proben (Abb. 11)[5]) (Scheiben mit Rillen).

Außerdem bestehen unterschiedliche Verformungstypen, je nach der Verformungstemperatur. Oberhalb der Einfriertemperatur[6]) ist die Tonnenform offensichtlich über den ganzen Querschnitt ausgeprägt, während unterhalb der Einfriertemperatur die Probenränder zwischen zwei Druckkegeln herausgedrückt werden, so daß sich charakteristische Gleitkegel ausbilden (5).

Diese experimentelle Feststellung dürfte wesentlich sein: Die Unterschiede zwischen a und b in Abb. 12 entsprechen offenbar denen zwischen homogener und heterogener Verformung bei Streckung. Die kegelartigen Gleitflächen sind das Gegenstück zum Hals bei Kaltverstreckung.

Der Verformungsverlauf hängt weiter von der Vorbehandlung der Probe ab. In Abb. 13 sind die Stauchkurven von äußerlich auf gleiche Zylinderform abgedrehten, aber zum Teil aus vorher gestrecktem oder gestauchtem Material gewonnenen Proben dargestellt.

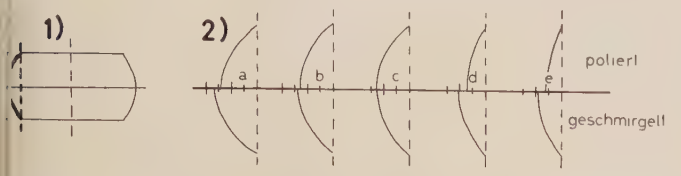
Während zylindrische Proben normalerweise den tonnenartigen Verformungstyp zeigen, verhalten sich vorher gestauchte, dann wieder zylindrisch abgedrehte Proben oft ganz anders, z. B. garnrollenartig (Abb. 14). Man sieht somit am Fließvorgang, daß sich eine unterschiedliche Orientierung

[3]) Wir haben daher auch σ_f als „formale" Spannung bezeichnet.

[4]) Beim Vergleich von Streckung und Stauchung (Abb. 1) mußte diese Rechnung ausgeführt werden. Die „formale Spannung" ergibt sich aus: $K/F = K \cdot h/V = \sigma_f$.

[5]) Die vorher senkrecht zur Achse in Scheiben geschnittenen Zylinder zeigten dasselbe Verformungsdiagramm und dieselbe äußere Gestalt wie die nicht zerlegten Proben. Daher ist der Schluß auf den Verlauf im Probeninneren zulässig.

[6]) Da der Einfriervorgang von äußeren Bedingungen (Zeit, mechanische Beanspruchung) abhängt, kann die hier anzunehmende Einfriertemperatur etwas anders liegen als die nach konventionellen Verfahren bestimmte.



bb. 10. Tonnenform verschiedener Polymerer bei Stauchung auf $^2/_3$ r Ausgangshöhe, zwischen polierten Stahlplatten (oben) bzw. rauhen uminiumplatten (unten). Die abgebildeten Kurven 2) entsprechen m unter 1) stark ausgezogenen Teil und sind zweifach nach links überhöht. a) PS; b) PVC; c) PCarb.; d) PAm; e) PAc

Das Deformationsverhalten der Polymeren ändert sich besonders stark mit der Temperatur (Abb. 16 und 17).

Die Eigenschaftsänderungen von PVC bei Überschreiten der Einfriertemperatur sind deutlich erkennbar, bei PS noch stärker ausgeprägt[8]).

6-Polyamid zeigt besonders ausgeprägt ein unregelmäßiges Ver-

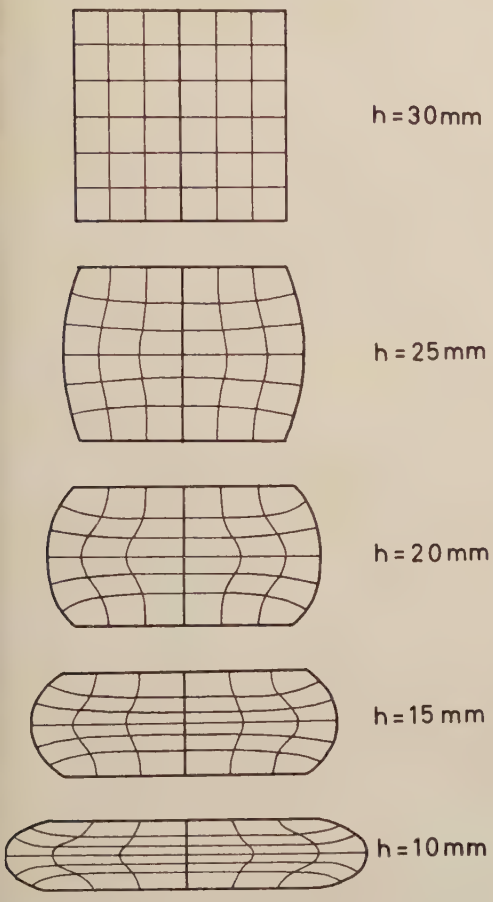
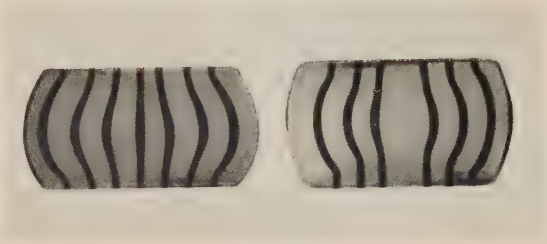


Abb. 11. Schematische Darstellung des Verformungsverlaufs bei Stauchung von PVC (Probe: 30 × 30 mm, v = 3 mm/min)



a) b)

Abb. 12. Schnitt durch oberhalb (a) und unterhalb (b) der Einfriertemperatur gestauchtes Polycarbonat. Die Proben waren vor der Stauchung durch tuschegefüllte Bohrungen parallel der Achse markiert

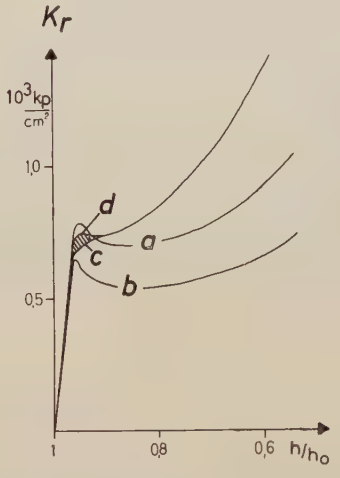


Abb. 13. Stauchkurven vorbehandelter PVC-Proben. a) unbehandelt, b) auf l/l_0 = 200% gestreckt, c) auf F/F_0 = 200% gestaucht, d) wie c), 6 Monate gelagert

innerhalb der Probe auswirkt. Diese Probe ist im Inneren durch Orientierung verfestigt und fließt daher trotz des Reibungswiderstandes an den Druckflächen zuerst an diesen.

Im übrigen erweisen sich die Proben häufig als parallel zur Orientierung spaltbar. Gestauchte Proben lassen sich z. B. senkrecht zur Achse leicht spalten[7]) (Abb. 15).

halten, wenn man nicht streng darauf achtet, die Kurvenserie mit Material von gleicher Vorgeschichte und Vorbehandlung aufzunehmen.

Die zu den Messungen Abb. 18 verwendeten Proben wurden deshalb ein und derselben Polyamidstange entnommen und innerhalb weniger Tage untersucht. Die

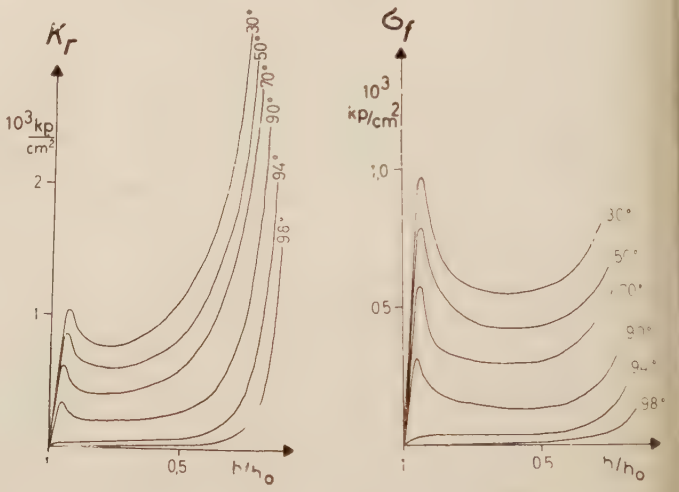
[7]) Die Spaltbarkeit gestreckter Proben wird in der folgenden Arbeit besprochen.

[8]) Es ist bei Betrachtung der Abb. 17a und b zu beachten, daß unterhalb der Einfriertemperatur die Messungen von 20 zu 20°, oberhalb von 4 zu 4° aufgetragen sind.

Proben waren nicht monomerenfrei und enthielten etwa 2,2% Wasser, das wegen des großen Probendurchmessers nicht homogen über den Querschnitt, aber in jedem Probenzylinder in derselben Weise verteilt war.

Abb. 14. Garnrollenartige Verformung bei Stauchung einer vorher schon gestauchten und wieder zylindrisch abgedrehten PVC-Probe

PMMA zeigt ähnliche Gesetzmäßigkeiten bei Veränderung der Temperatur, dargestellt an zwei Kurven (b und e) in der Abb. 19.



a) b)

Abb. 17. Relative Kraft K_r bzw. „formale" Spannung σ_f bei Stauchung von PS für verschiedene Ausgangstemperaturen, $v = 0{,}12\ h$/min, Proben 22 · 22 mm

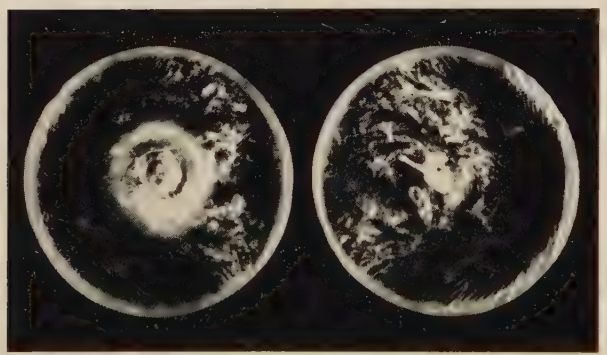


Abb. 15. Spaltfläche von gestauchtem Polystyrol senkrecht zur Stauchrichtung

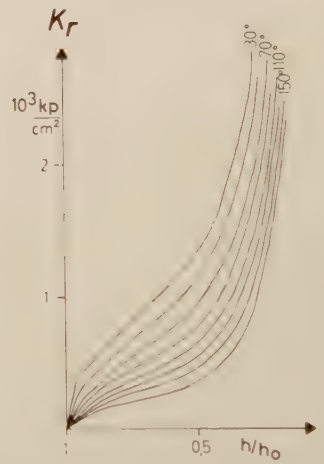


Abb. 18. Stauchung von 6-PAm definierter Art bei verschiedenen Temperaturen, $v = 0{,}1\ h$/min, Proben 30 × 30 mm

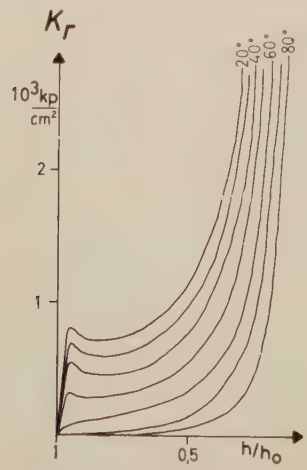


Abb. 16. Stauchung von PVC bei verschiedenen Ausgangs-Temperaturen, $v = 0{,}125\ h$/min, Proben 20 × 20 mm

Abb. 19 soll vor allem erkennen lassen, daß *auch die Geschwindigkeit* der Verformung *von beträchtlichem Einfluß auf die Stauchkurven* ist. Man beachte den Anstieg der Pikhöhe und die Verschiebung des Kraftminimums mit höheren Geschwindigkeiten[9]).

[9]) Der Einfluß verschiedener Geschwindigkeiten auf den Verformungsablauf ist an den übrigen Materialien ebenfalls gemessen worden, erweist sich aber dort als nicht so ausgeprägt. Daher wurde auf Wiedergabe der Kurven verzichtet, wie überhaupt *die hier gebrachten Kurven nur eine Auswahl darstellen.*

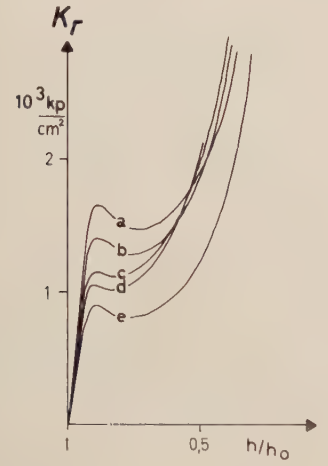


Abb. 19. Relative Kraft K_r bei Stauchung von PMMA unter verschiedenen Bedingungen, Proben 20 × 20 mm.

a) $T = 20°$, $v = 10$ mm/min
b) $T = 20°$, $v = 2{,}1$ mm/min
c) $T = 20°$, $v = 0{,}08$ mm/min
d) $T = 20°$, $v = 0{,}008$ mm/min
e) $T = 50°$, $v = 2{,}1$ mm/min

3.2 Temperaturmessungen bei Stauchung

Neben dem spröden Bruch an PS, PMMA und PVCarbazol wurde bei schneller Stauchung von PVC häufig ein heftiges Bersten der schon weit gestauchten Proben beobachtet.

Nach einem steilen Kraftanstieg gab der gestauchte Zylinder plötzlich nach. Dabei wurden Teile in den Raum geschleudert (zerschlugen einmal eine ca. 2 m entfernte Fensterscheibe) und zuweilen Reste des Materials zwischen den Druckplatten zu einer durchsichtigen Folie ausgeschlagen. Die wegfliegenden Teile erschienen zerrissen und unregelmäßig, nur die Randstücke ähnelten denen bei sprödem Bruch.

Eine derartige Erscheinung erscheint nur verständlich, wenn das Material im Inneren der Probe durch die Deformation plastisch werden kann. Wenn dann bei zu hoher Belastung der noch feste Mantel aufreißt, wird die plastische Masse aus dem Riß herausgespritzt.

Gerade die hier beschriebene Erscheinung zeigt, daß der Ablauf eines Stauchvorgangs mit thermischen Effekten parallel geht. So liegt es nahe, Temperaturänderungen in der Probe während der Verformung zu verfolgen.

Temperaturänderungen treten jedoch schon bei rein elastischer Beanspruchung auf, als *reversible* thermomechanische Effekte (6). Bei plastischer Verformung ist außerdem *irreversible* Wärmeproduktion zu erwarten. Man muß also beides berücksichtigen und versuchen, zwischen beiden experimentell zu unterscheiden (7)[10]).

[10]) Bei Deformation von Materialien wie Tonen und Plastilin treten natürlich keine derart großen Wärmeeffekte auf; denn die Kräfte und damit die mechanische Arbeit sind bei diesen Materialien viel geringer.

3.21 Reversible Wärmeeffekte

Gemäß der Gleichung [6]

$$dQ = \alpha \cdot T \cdot l \cdot dZ \qquad [1]$$

(α = thermischer Ausdehnungskoeffizient; l = Probenlänge; Z = Zugkraft)

kühlen sich die meisten Stoffe (α ist positiv) bei Zug ab und erwärmen sich bei Druck, wenn die Beanspruchung innerhalb des rein elastischen Bereiches bleibt (Abb. 20a und b). Da bei Torsion bzw. Scherung Zug und Druck nebeneinander wirksam sind, ist in diesem Falle kein Wärmeeffekt zu erwarten (Abb. 20c)[11]).

Wie Abb. 20 zeigt, sind diese Wärmeeffekte bei Stahl reversibel; bei wiederholter Be- und Entlastung resultiert keine mittlere Temperaturerhöhung.

Thermoelastische Effekte bei Polymeren erweisen sich wegen des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als größer, entsprechend Gl. [1]. Es besteht jedoch nicht immer vollkommene Reversibilität; die Null-

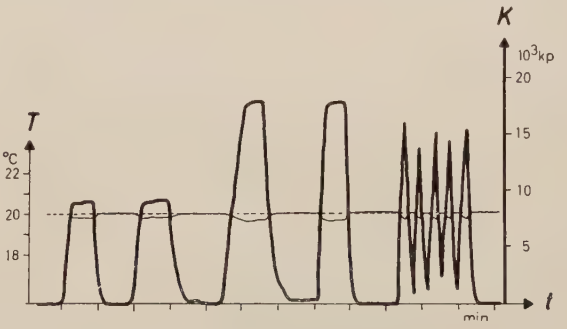


Abb. 20a. Zugversuch an 25-mm-Rundstahl[12]). Dicke Kurve: Verlauf von K. Dünne Linie: Verlauf der Temperatur. Thermoelement an der Oberfläche. Die nach Gleichung [1] berechneten Temperaturänderungen betragen ca. ± 0,2° C

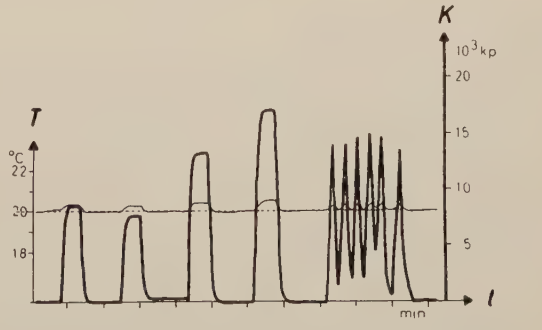


Abb. 20b. Druckversuch an 25-mm-Rundstahl, aufgetragen wie Abb. 20a

[11]) Wenn ein Stoff einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α hat (z. B. gedehnter Kautschuk), erwärmt er sich bei Zug und kühlt sich bei Entlastung ab.

[12]) Die Abb. 20 bis 23 sind übergezeichnete Originalregistrierkurven.

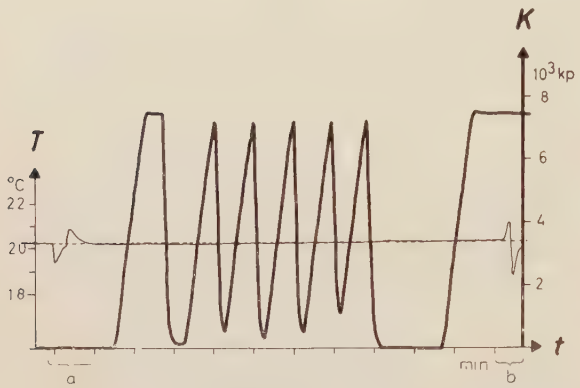


Abb. 20c. Torsionsversuch, 8 t [13]), aufgetragen wie Abb. 20a. Die Ausschläge a und b, siehe [14])
Torsion: Kein Temperatureffekt

linie in Abb. 21 wird durch die Wiederholungen z. B. um insgesamt 6,5° C angehoben.

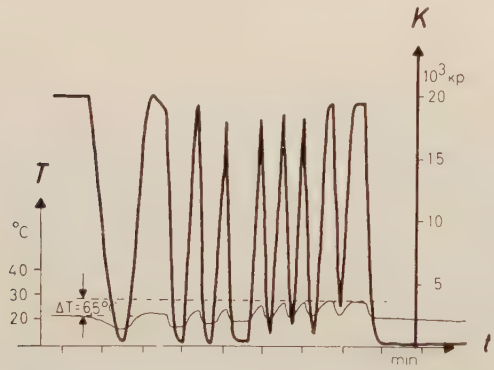


Abb. 21. Thermischer Effekt von gestauchtem PVC bei rasch aufeinanderfolgenden Entlastungen und Belastungen. Probe 20 × 20 mm. ▬ = Kraft
- - = Temperatur

3.22 Irreversible Wärmeeffekte

Bei plastischer Deformation und bei Bruch der Proben treten bedeutend größere thermische Effekte als die eben gezeigten auf. Die Messung ergibt in der Mitte der Probe Temperaturanstiege von 40° C und mehr. Die anschließende Abkühlung ist nur zum geringen Teil auf die Entlastung der Probe (reversibler thermoelastischer Effekt) zurückzuführen. Es handelt sich vielmehr um Temperaturausgleichsvorgänge mit den weniger erwärmten Randzonen der Probe. Die Effekte sind also zum wesentlichen Teil irreversibel.

Wie man sieht, sind die örtlichen Temperaturerhöhungen tatsächlich so groß, daß das Material einen erweichten Zustand erreichen kann. Die anfangs geschilderten Beobachtungen sind also verständlich.

Es ist übrigens bekannt, daß auch bei Materialbruch lokal große Temperturerhöhungen auftreten. Derartige Bruchtemperaturen konnten in einigen Fällen zufällig registriert werden (z. B. Abb. 22):

PS	11–25°	(3 Werte)
PMMA	8–10°	(3 Werte)
Celluloseester (Cellidor)	1– 7°	(11 Werte).

Die Temperaturüberhöhungen sind für spröde Substanzen besonders auffällig.

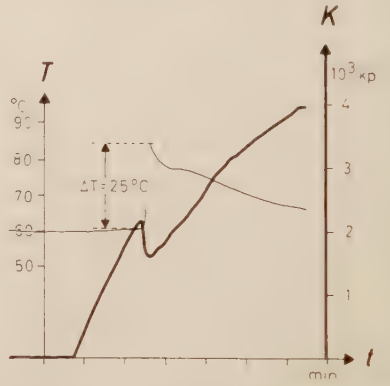


Abb. 22. Stauchung mit Bruch an Polystyrol. 22 × 22 mm. Temperatursprung im Moment des Brechens mindestens 25° C; erste Spitze evtl. nicht vom Schreiber erfaßt

Auch Metalle zeigen bei plastischer Verformung Wärmeeffekte, doch wegen der größeren Temperaturleitfähigkeit weniger ausgeprägt als Polymere. Eine Originalregistrierkurve bei Stauchung von Stahl gibt Abb. 23 wieder.

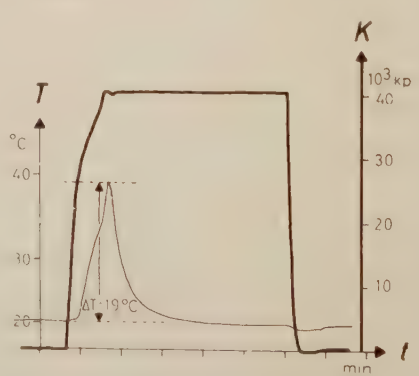


Abb. 23. Stauchung von Stahl (30 × 30 mm), plastisch. Man beachte die kleine Anfangsstufe und die geringe Abkühlung in der Temperaturkurve, die auf dem reversiblen Effekt beruht

Nach Tab. 1 hängt die Temperaturerhöhung mit den Materialeigenschaften zusammen: Die gemessenen Wärmen sind trotz der großen Wärmeableitung etwa

[13]) Der Torsionsversuch wurde an einer großen Spiralfeder aus Rundstahl ausgeführt, wie sie zur vertikalen Federung von Eisenbahn-Schnellzugwagen verwendet wird. Verformung unter 8 t Last etwa 25% = 8 cm.

[14]) Diese Temperaturausschläge sind Funktionsprüfungen des Thermoelementes durch Berühren der Meß- und Vergleichslötstelle mit dem Finger.

Tabelle 1

	ΔT_{pl} in (° C)	Arbeit (mkp)	Wärme (cal)	cal/mkp	Bruch-erscheinung	ΔT_{br} in (° C)
Stahl	13,0	245	70	0,28	kein Bruch	—
Aluminium	12,0	185	46	0,25	langsamer Bruch	2,0
Messing	8,0	148	37	0,25	heftiger Bruch	4,0

proportional zur Verformungsarbeit[15]). Bei plastischer Verformung erhöhte sich die Temperatur um ΔT_{pl} und sprang bei Bruch um weitere ΔT_{br}.

Der zeitliche Verlauf der an Polymeren gemessenen Temperaturkurven ist unterschiedlich. Polymere, deren Verformungskurven einen Kraftpik besitzen, zeigen zunächst einen raschen Temperaturanstieg, während die Verformungen ohne Kraftpik eine lineare Temperatursteigerung etwa proportional zur Verformungskraft ergeben.

Vergleicht man die in der Probenmitte gemessene Temperatur mit der aus der umgesetzten Deformationsarbeit für homogen gedachte Erwärmung nach der Beziehung Deformationsarbeit A (in cal) $= c_p \cdot M \cdot \Delta T$ errechneten, so erweist sich das Probenzentrum bei dem ersten Typ im Anfangsverlauf als wärmer, als es nach diesem einfachen Bild erlaubt wäre (Abb. 24). (Später

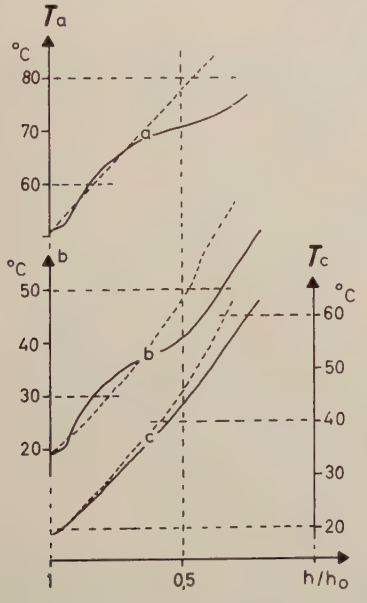


Abb. 24. Temperaturen bei Stauchung. Vergleich der Temperaturen in Probenmitte (———) mit den in erster Näherung aus der Deformationsarbeit theoretisch errechenbaren (-----). a) PS; b) PVC; c) 6-PAm

[15]) Auf Grund der guten Wärmeleitung wurde gleiche Temperatur über die ganze Probe angenommen.

stört der Wärmeabfluß aus der Probe.) Bei dem zweiten Typ (PAm) stimmt die errechnete mit der gemessenen Kurve überein.

Man muß also im allgemeinen annehmen, daß die Temperatur über den Probenquerschnitt ungleichmäßig, in der Mitte am höchsten, ist.

Einige Ergebnisse zur radialen Temperaturverteilung sind in Abb. 25 angedeutet.

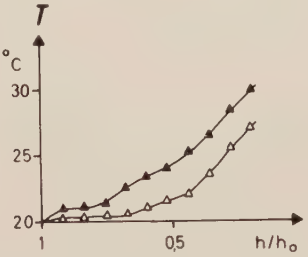


Abb. 25. Temperaturverlauf an zwei Stellen der Stirnfläche bei Stauchung von PVC, 20 × 20 mm mit gleicher Geschwindigkeit[16]). ▲ $r = 0$; △ $r = 10$ mm

Bei Stauchung von Probekörpern verschiedener Größe sind jedoch selbst für sonst analoge Bedingungen die Temperaturverläufe verschieden (Abb. 26).

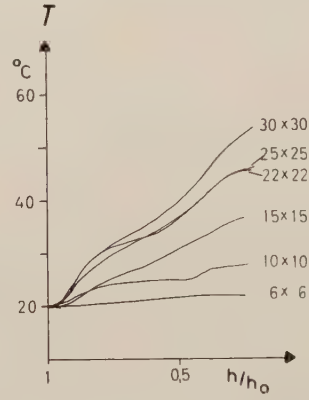


Abb. 26. Temperaturverlauf in der Probenmitte während der Stauchung von PVC-Zylindern verschiedener Größe ($v = 0{,}1$ h/min)[17])

Die Temperaturen bei gleichem Verformungsgrad h/h_0 steigen bei kleinen Probekörpern zunächst etwa quadratisch mit zunehmendem Probendurchmesser an, um sich

[16]) Thermoelemente konnten nur in die Achse der Probe eingebracht werden, da sie wegen der Formänderung an allen anderen Stellen abreißen. Die radialen Temperaturen wurden deswegen an der Stirnfläche der Proben gemessen und sind mit den axialen nicht ohne weiteres vergleichbar.

[17]) Zwischen 22 und 25 mm ∅ wechselt die Zusammensetzung des Materials in Polymerisationsart oder im Gehalt an Gleitmittel und Stabilisator (verschiedene Lieferungen).

dann offensichtlich einem Maximalwert zu nähern.

Außer von Materialart und Probengröße hängt der Temperaturverlauf naturgemäß noch stark von Deformationsgeschwindigkeit und Ausgangstemperatur ab. Einen Überblick gibt Abb. 27.

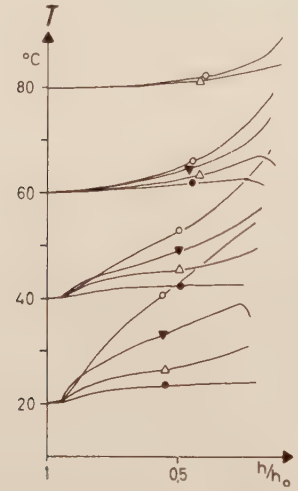


Abb. 27. Temperaturen bei Stauchung von PVC, 20 × 20 mm, in Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Ausgangstemperatur.

○ = 10,0 mm/min; ▼ = 2,5 mm/min
△ = 0,75 mm/min; ● = 0,26 mm/min

Die Temperaturdifferenzen nehmen mit der Deformationsgeschwindigkeit zu und mit steigender Ausgangstemperatur ab.

Ergebnisse PVC

Die Abb. 28 stellt die Temperaturverläufe bei größerer Variation von Deformationsgeschwindigkeit und Ausgangstemperatur für PVC dar.

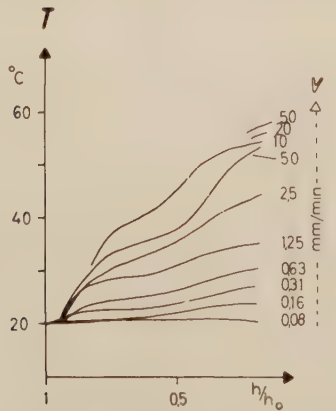


Abb. 28a. Temperaturverläufe bei Stauchung von PVC 20 × 20 mm, mit verschiedenen Geschwindigkeiten[18])

[18]) Bei Deformationsgeschwindigkeiten über 10 mm konnte nur noch die Endtemperatur eindeutig registriert werden.

Bei Variation der Geschwindigkeit steigen die Temperaturen bei gleichen Verformungsgraden zunächst etwa linear mit der Geschwindigkeit an und nähern sich dann offensichtlich asymptotisch einem Grenzwert.

Bei Variation der Ausgangstemperatur wechselt der Kurvenhabitus vom ersten zum zweiten Typ (Typ *mit* Pik und *ohne* Pik im Kraft-Verformungs-Diagramm) bei etwa 50°: Die Temperaturdifferenzen nehmen bis etwa 70° stetig, dann langsamer ab.

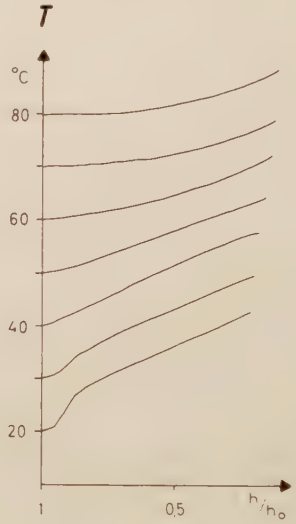


Abb. 28b. Temperaturverläufe bei Stauchung von PVC. 20 × 20 mm, mit verschiedenen Ausgangstemperaturen, gleiche Geschwindigkeit

Ergebnisse PS

Für Polystyrol gilt sinngemäß dasselbe wie für PVC. Die Veränderung im Kurvenhabitus bei etwa 90° ist hier noch deutlicher zu erkennen (Abb. 29).

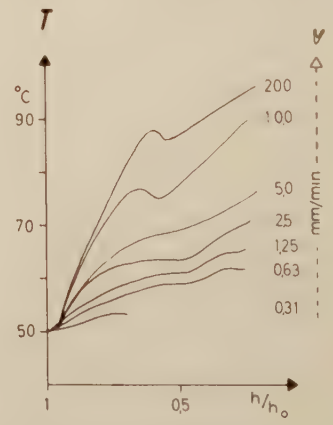


Abb. 29a. Temperaturverläufe bei Stauchung von PS, 22 × 22 mm, mit verschiedenen Geschwindigkeiten

Ergebnisse 6-PAm

Das hier verwendete 6-PAm ist unter sämtlichen hier gewählten Meßbedingungen dem zweiten Typ (Material ohne Kraftpik) zuzuweisen. Bei Steigerung

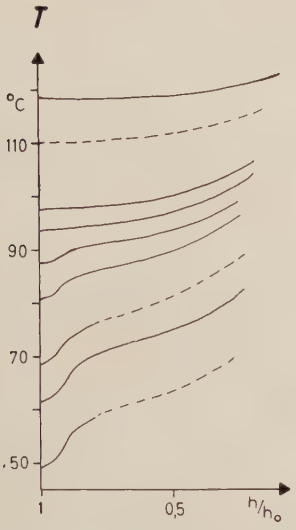


Abb. 29b. Temperaturverläufe bei Stauchung von PS, 22 × 22 mm, mit verschiedenen Ausgangstemperaturen, gleiche Verformungsgeschwindigkeit

ler Geschwindigkeit erfolgt die Annäherung an einen Temperaturgrenzwert langsamer als bei PVC und PS. Der Kurvenhabitus ändert sich demgemäß nicht zwischen 20 und 170°, und auch die Temperaturdifferenzen nehmen mit steigender Ausgangstemperatur nur sehr langsam ab (Abb. 30).

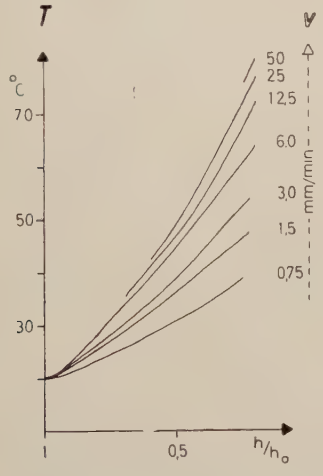


Abb. 30a. Temperaturverläufe bei Stauchung von 6-PAm, 30 × 30 mm, mit verschiedenen Geschwindigkeiten

Ergebnisse PMMA

Auch hier gelten sinngemäß die beim PVC gebrachten Ausführungen. Soweit erkennbar, liegt in allen Fällen der erste Kurventyp (Material mit Kraftpik) vor. Der Temperaturanstieg ist allerdings zu Beginn der Verformung stärker verzögert als für PVC und PS, der Temperaturbuckel nicht so charakteristisch ausgebildet (Abb. 31).

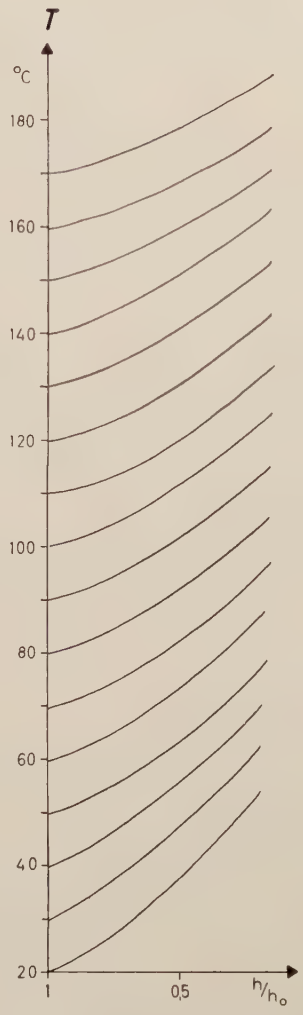


Abb. 30b. Temperaturverläufe bei Stauchung von 6-PAm, 30 × 30 mm, mit verschiedenen Ausgangstemperaturen, gleiche Verformungsgeschwindigkeit

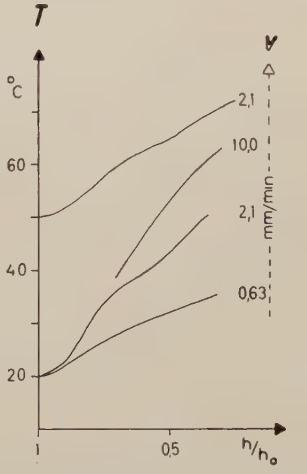


Abb. 31. Temperaturverläufe bei Stauchung von PMMA, 20 × 20 mm, unter Variation von Geschwindigkeit und Ausgangstemperatur

4. Diskussion der Ergebnisse für Stauchung

4.1 Kurvenhabitus und chemischer Aufbau, Vorbemerkung

Aus Abb. 7 ergibt sich für Vinylpolymere mit *einer* starren Seitengruppe ein eindeutiger Parallelismus zwischen Größe der Seitengruppen und Kurvenform.

Auf einen derartigen Zusammenhang wurde, besonders im Hinblick auf die Einfriertemperatur, schon mehrfach hingewiesen[19]) (8). Für die erwähnten Vinylpolymeren *steigt* mit Vergrößerung der Seitengruppe die Einfriertemperatur[20]).

Nach Abb. 7 ist die Höhe des Kraftpiks abhängig von der Größe der Seitengruppen: Je größer die Seitengruppe, desto stärker „verhakt" sind die Ketten, und desto größere mechanische oder thermische Anregung braucht man, um die statistisch ungeordneten Ketten voneinander abgleiten, d. h. das Material mechanisch oder thermisch erweichen zu lassen.

Je höher Einfriertemperatur und Kraftpik sind, desto schmaler ist übrigens bei diesen Polymeren das Dispersionsgebiet des E-Moduls mit der Temperatur (8). Außerdem nimmt die erreichbare Kristallinität für ataktische Polymere mit der Größe der Seitengruppen ab, soweit es sich nach den erreichbaren Daten beurteilen läßt.

4.2 Zum Stauchmechanismus

Die Stauchung läßt sich weniger übersichtlich diskutieren als die Streckung. Wie schon erwähnt, hat man bei Zugversuchen die Möglichkeit, lange Proben zu untersuchen. Dadurch erreicht man, daß der „Randeinfluß" der Einspannbacken auf ein langes Mittelstück der Probe ohne Auswirkung bleibt, so daß dieses Stück einem gleichmäßigen uniaxialen Spannungszustand unterliegt.

Dasselbe ist bei Stauchung nicht möglich, da hier eine längere Probe nach der Seite ausweichen würde. Bei relativ kurzen Proben ist aber der Randeinfluß der Druckplatten noch über die gesamte Probe wirksam. Somit verformt sich die Probe nicht zylindrisch, sondern bei homogenem Material in jedem Fall tonnenartig.

Es zeigt sich jedoch bei genauerer Analyse, daß die Tonnenform unterschiedlich ausgebildet sein kann. Hierbei wird u. a. die Reibung zwischen Druckplatten und Probe eine Rolle spielen, auf die übrigens *Ito* (4) ebenfalls schließt. Es lassen sich nun tatsächlich Abhängigkeiten von Proben- und Druckplattenmaterial sowie deren Oberflächenbehandlung feststellen (Abb. 10).

Um den eventuellen Zusammenhang zwischen Tonnenform und Oberflächenreibung nachzuweisen, wurden die Haftreibungskoeffizienten r_h[21]) gemessen[22]). Gegen die „Tonnenform", charakterisiert durch

$$D = \frac{d_{max} - d_{min}}{d_{min}},$$

aufgetragen, ergibt sich in Näherung eine lineare Beziehung. Das weist auf eine Korrelation hin. Eine quantitative Formulierung würde jedoch eingehendere Untersuchungen erfordern[23]).

Im Vergleich zum weitgehend uniaxialen Spannungszustand beim Strecken von Proben hat man bei der Stauchung sehr ungleichmäßige örtliche Spannungsverteilung. Diese unterschiedlichen Spannungen sind an der Größe der reversiblen thermoelastischen Effekte, bestimmt an verschiedenen Meßstellen, nachweisbar (Abb. 32).

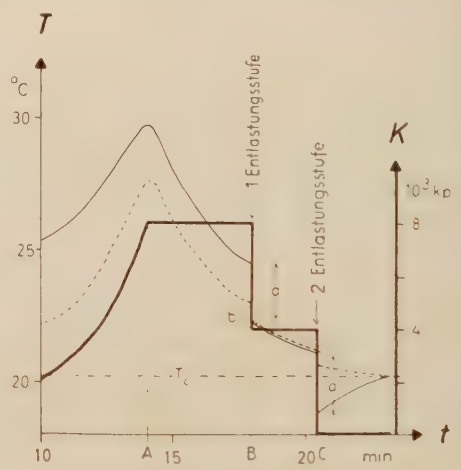


Abb. 32. Temperaturen an der Stirnfläche eines PVC-Zylinders für zwei verschiedene Radien bei Stauchung und Entlastung[24]). ——— $r = 0$; ------ $r = 10$ mm; ——— Kraft

[19]) Die Einfriertemperatur ist hier und im folgenden im *Jenckel*schen Sinne als abhängig von der Versuchsdauer verstanden, d. h. als die Temperatur, bei der die zugehörige Relaxationszeit größenordnungsmäßig der Versuchsdauer entspricht.

[20]) Für andere Polymerentypen gelten andere Regeln. Daher lassen sich die Polymeren mit zwei Seitengruppen (Polyvinylidenchlorid) oder mit beweglicher Seitenkette (PMMA) nicht in dieses Schema einordnen.

[21]) r_h ist definiert als Verhältnis aus Haftreibungskraft und Andruckkraft zwischen den haftenden Flächen (9).

[22]) Die Haftreibungskoeffizienten r_h steigen bei Vinylpolymeren mit einer starren Seitengruppe übrigens ebenfalls proportional mit der Größe der Seitengruppe an.

[23]) Nicht die Reibung selbst wird maßgeblich sein, da sowohl Reibung als auch Widerstand gegen die Verformung proportional der Verformungskraft (Druck) sind.

[24]) Diese Registrierung zeigt, wie zunächst mit ansteigender Kraft Wärme produziert wird. Bleibt die Kraft konstant (ab A), dann fließt diese Wärme aus dem Zylinder ab. Plötzliche Entlastungen (B und C) verursachen plötzliche Abkühlungen, Temperatursprünge (a, a' in der Mitte, b, b' am Rande der Probe) auf Grund der reversiblen thermomechanischen Effekte.

Ein Zylinder wird nach plastischer Verformung fenweise entlastet, wie aus dem Kraftverlauf hervorht.

Die reversible Abkühlung in der Probenmitte = 0, *a*, *a'*) ist etwa dreimal so groß wie in Randnähe = 0, *b*, *b'*). Die Druckspannung in der Mitte ist daher nfalls entsprechend größer als am Rand anzunehn.

Die Ausbildung einer Einschnürung beim ltverstrecken beginnt mit Gleitzonen, die hräg zur Zugrichtung an Stellen höchster annung entstehen. Diese Gleitzonen sind kanntlich bei der Verstreckung von Bärn besonders leicht zu erkennen (3).

Auch bei Druckbeanspruchung treten dertige Spannungskurven auf, die im Winkel n 45–75° zur Kraftrichtung verlaufen. Sie igen sich u. a. bei Bruch, wie bekannt, im uftreten von kegelförmigen Bruchstücken.

Bei der Stauchung kann man naturgemäß ine Erscheinung erwarten, die hinsichtlich r *äußeren* Form als Analogon zur Halsldung zu werten wäre. Wie aber Abb. 12 igt, läßt die innere Fließstruktur doch vischen einer homogenen und einer heteronen Stauchung unterscheiden (10).

In „heterogenen" Fällen, bei Streckung nd Stauchung, fließt das Material zwischen en Spannungsflächen bevorzugt. Der „herogene" Stauchungsbauch – wenngleich uch der äußeren Form nach kaum verschieen von einem homogenen – stellt somit das Äquivalent zum Streckungshals dar, wie schematisch nochmals Abb. 33 verdeutlichen mag.

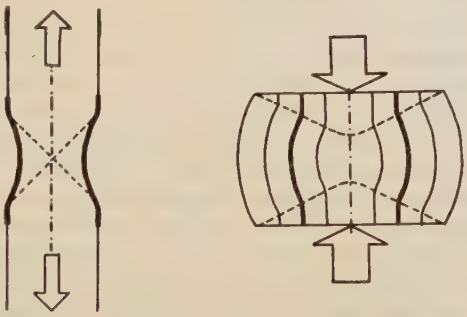
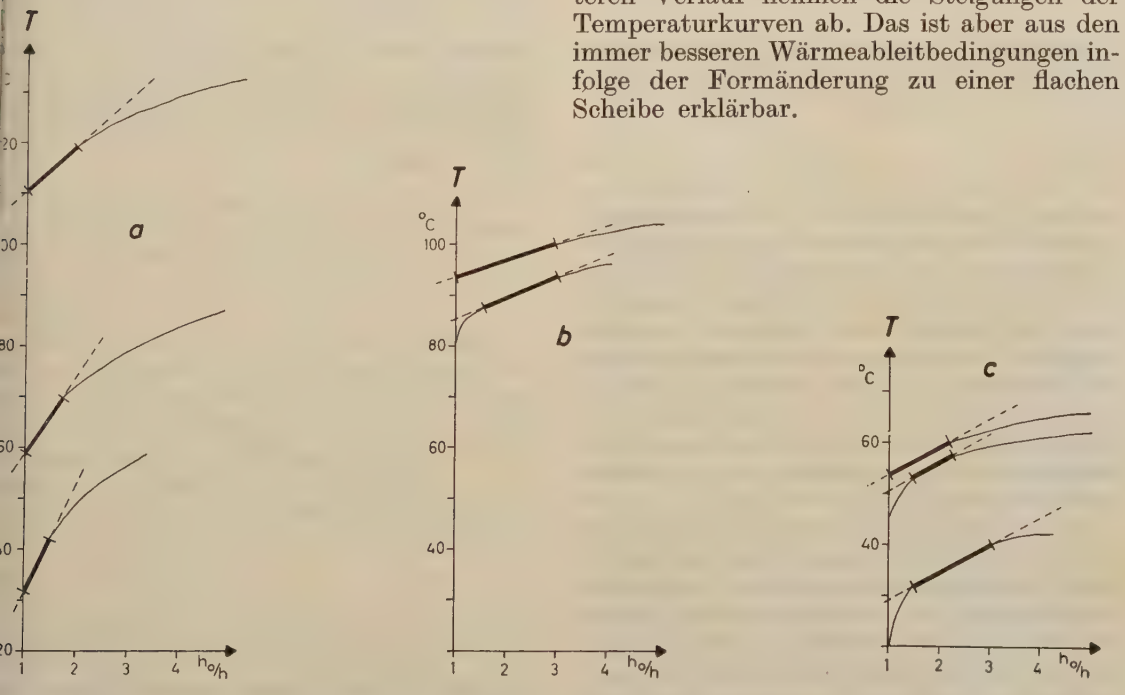


Abb. 33. Hals- und Bauchbildung bei heterogener Streckung und Stauchung

In Abb. 24 wurde der Temperaturanstieg im Zentrum bei Stauchung für verschiedene Substanzen zusammengefaßt: Die Unterschiede werden deutlicher, wenn man die Temperaturen nicht gemäß der abnehmenden Höhe h/h_0, sondern gemäß der zunehmenden Fläche F/F_0 (das ist gleich h_0/h) aufträgt (Abb. 34).

Bei allen Kurven gibt es einen relativ gut ausgeprägten linearen Kurventeil. Dieser beginnt für homogene Stauchung sofort, während bei heterogener Stauchung zunächst ein steilerer Anlauf vorgelagert ist. Im weiteren Verlauf nehmen die Steigungen der Temperaturkurven ab. Das ist aber aus den immer besseren Wärmeableitbedingungen infolge der Formänderung zu einer flachen Scheibe erklärbar.



bb. 34. Temperaturverlauf bei Stauchung verschiedener Polymerer, gegen h_0/h aufgetragen a) 6-PAm; b) PS; c) PVC

Wie bei Streckung, so ist auch bei Stauchung der auftretende Pik ein gewisses Kriterium für den heterogenen Verlauf. Bei heterogener Streckung hat man – genügende Länge der Proben vorausgesetzt – nach Durchschreiten des Piks einen angenähert konstanten Kraftverlauf (11). Das ist bei Stauchung weder der Fall noch zu erwarten.

Die Ursache ist neben der ungleichmäßigen Spannungsverteilung darin zu suchen, daß die Verformung hier zum überwiegenden Teil nicht in der Kraftrichtung, sondern zweidimensional senkrecht dazu, also parallel zum Querschnitt F erfolgt. Der Querschnitt vergrößert sich gemäß $1/h$. So lag es nahe, die Stauchdiagramme versuchsweise gegen $1/h$ statt gegen h aufzutragen (Abb. 35). Diese

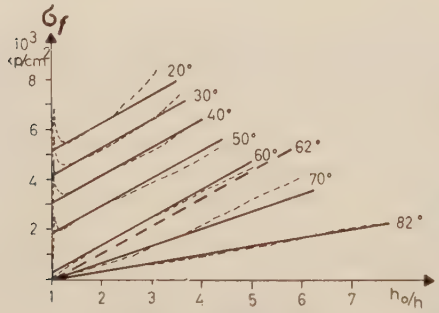


Abb. 35. Isotherme Stauchung von PVC bei verschiedenen Temperaturen (20 × 20 mm, v = 0,08 mm/min). ----- = Meßkurven; ——— = extrapolierte Geraden

Auftragung scheint ziemlich aufschlußreich zu sein. Sie legt nahe, Geraden zu konstruieren, die der Gleichung

$$K = \frac{a}{h} + b \qquad [2]$$

genügen, wenn man den Pik unberücksichtigt läßt. Auch diese Gleichung kann nur eine grob phänomenologische Beschreibung sein, da kein gleichförmiger Spannungszustand über die gesamte Probe besteht. Außerdem würde sie eine Deformation ohne Änderungen der Verformungs- bzw. Fließeigenschaften voraussetzen, d. h. das Material sollte z. B. keine Verfestigung zeigen, was aber erfahrungsgemäß bei Annäherung an die „Streckgrenze" eintritt.

Die versuchsweise Auftragung (Abb. 35) zeigt jedoch etwas Wesentliches: Die Kurven laufen unterhalb einer gewissen Temperatur etwa parallel, mit konstanter und gleicher Neigung a. Oberhalb dieser Temperatur münden sie sämtlich in den Koordinatenanfang ein, und die Neigung a nimmt mit steigender Temperatur ab. Der temperaturabhängige Ordinatenabschnitt b entspricht dabei der Kraft, die zur Einleitung des Stauchvorganges erforderlich wäre, wenn der Pik nicht vorgelagert sein würde.

Es wird also erneut ein grundsätzlicher Unterschied für den Verformungsablauf erkennbar, sobald man die Proben mit Anfangstemperaturen unterhalb und oberhalb einer gewissen Temperatur staucht.

Verformt man nicht sehr langsam und damit isotherm, sondern so schnell, daß merkliche Temperaturgradienten und Temperaturerhöhungen in der Probe während der Deformation bestehen bleiben können, so kann man Geraden auch in grober Näherung nicht mehr erwarten. Aber auch dann laufen die Kurven oberhalb einer gewissen Temperatur noch stetig gegen Null und zeigen unterhalb die Buckel oder Piks.

Der Unterschied zwischen den zwei Verformungstypen bleibt also stets deutlich bestehen. Er könnte identisch sein mit dem Unterschied zwischen heterogener und homogener Verformung. Der Temperaturbereich für das Umklappen aus der einen in die andere Kurvenform ist zwar nicht identisch mit der normalerweise gemessenen Einfriertemperatur für das betreffende Material. Aber er liegt ziemlich nahe bei dieser, und für verschiedene Materialien verändert er sich parallel zu dieser.

Die aus periodischer Verformung gemessene Temperatur für den Abfall des Elastizitätsmoduls hängt bekanntlich von der Frequenz ab. Höhere Frequenz entspricht einer höheren Verformungsgeschwindigkeit. Das gleiche Material wird also, falls mit größeren Geschwindigkeiten verformt, bis zu etwas höheren Temperaturen noch als fest erscheinen (12). Da die Einfriertemperatur mit der Geschwindigkeit der Verformung ansteigt, ist auch ein Anstieg der Umschlagstemperatur von heterogener zu homogener Verformung zu erwarten

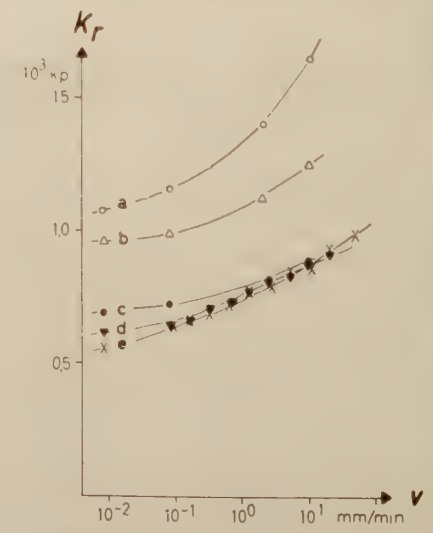


Abb. 36. Pikhöhe bei Stauchung von Polymeren bei verschiedenen Geschwindigkeiten. a) PMMA; b) PV-Carbazol; c) P-Carbonat; d) PVC; e) PS (50° C)

für $v = 0{,}08$ und 70° für $v = 2$ mm/min beim [illegible])[25]).

Die Höhe des Piks erweist sich ebenfalls als abgig von der Verformungsgeschwindigkeit (Abb. 36): Pikhöhen nehmen mit der Geschwindigkeit zu, und bestehen offensichtlich auch hierfür Zusammenhänge.

Deformationsarbeiten

Eine quantitative Analyse des Stauchrganges ist allein auf Grund von Messungen r Kraft-Deformations-Diagramme kaum rchführbar.

Für ein isotropes Material ließe sich wohl r Spannungszustand jedes einzelnen Volunelementes in Abhängigkeit von seiner ge im Zylinder und die daraus folgende eformation berechnen. Das gelingt auch ch für ein ideal plastisches Material, ein aterial mit bestimmten Fließgrenzen für herung und Dehnung. Vorangehende Beachtungen haben aber gezeigt, daß die ießgrenzen geschwindigkeits- und damit ch spannungsabhängig sind. Hinzu kommt, aß auch die Fließeigenschaften selbst (durch rientierungseffekte) von der vorausgehenen Verformung abhängig werden, sich innere ngefrorene Spannungen überlagern. Und hließlich variiert auch noch die Temperar von Ort zu Ort und zeitlich verschieden der Probe während der Deformation.

Ein solches Problem erscheint selbst mit hr weitgehenden Informationen über die aterialeigenschaften in geschlossener Form ur schwer lösbar.

Wenn man aber statt einer Verknüpfung on Deformation und wirklicher Spannung, ie hier tensoriell und in Abhängigkeit von rt zu Ort zu formulieren wäre, die totalen eformations*arbeiten* als quantitative Größe iskutiert, so verzichtet man zwar einerseits uf Einzelinformation, erhält jedoch andererseits wahrscheinlich deutlichere Zusammenänge für am System eindeutig meßbare rößen.

Aus diesem Grunde mögen als nächstes die eformationsarbeiten (aus graphischer Intetration der Kraft-Verformungs-Diagramme) ls Funktion von Geschwindigkeit für T_0 = const., sowie von Ausgangstemperatur für v = const. diskutiert werden.

Abb. 37 stellt die Deformationsarbeiten on PVC für verschiedene Geschwindigkeiten ls Beispiel dar[26]).

[25]) Man beachte, daß diese Temperaturen tiefer egen als die normalerweise für PVC angegebenen ET vgl. hierzu später).

[26]) Die Arbeiten A_r sind auf das Probenvolumen cm³ bezogen. Alle Zylinder einer Substanz hatten ets gleiches Volumen.

Die aufzuwendenden Arbeiten steigen naturgemäß mit dem Deformationsgrad an. Für kleine Deformationen steigen sie nur

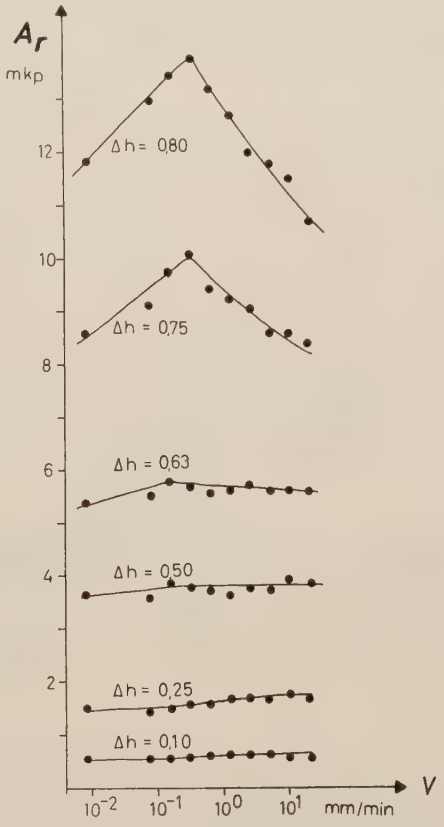


Abb. 37. PVC, 20° C. Deformationsarbeiten für verschiedene Deformationsgrade als Funktion der Geschwindigkeit. (Proben 20 × 20 mm)

unmerklich und monoton mit der Verformungsgeschwindigkeit an. Bei höheren Deformationsgraden tritt ein Knick auf. Und sie können sogar unter den Wert für die geringsten hier untersuchten Geschwindigkeiten absinken. Das wird man nur aus der Rückwirkung einer entstehenden Wärme auf den Deformationsvorgang verstehen können. Charakteristisch ist, daß das Absinken beim PVC stärker als beim PS auftritt.

Als noch aufschlußreicher erweist sich die Auftragung der Deformationsarbeit mit Parameter Deformationsgrad gegen die Ausgangstemperatur der Proben.

In der Abb. 38 sind für PVC, PS und 6-PAm die Deformationsarbeiten für verschiedene Ausgangstemperaturen dargestellt.

Abb. 38a zeigt für PVC bei langsamer Verformung (isothermer Fall) einen Knick in den Kurven, der etwa bei 60–65° liegt, also mit der aus Abb. 35 erschlossenen „Umklapp-

temperatur" im Verformungstyp von 62° zusammenfällt. Die Auftragung der Werte für schnellere Verformung (*realer* Fall)[27]), aufgetragen wie in Abb. 38a, unterscheidet sich übrigens nur in der Lage der gestrichelten Geraden, aber nicht im Typ.

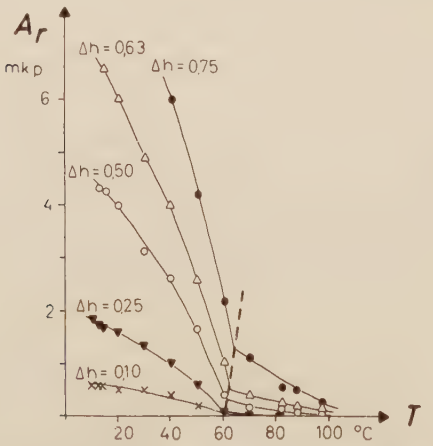


Abb. 38a. Deformationsarbeiten für verschiedene Deformationsgrade als Funktion der Temperatur (isothermer Fall). PVC, 20 × 20 mm, v = 0,08 mm/min

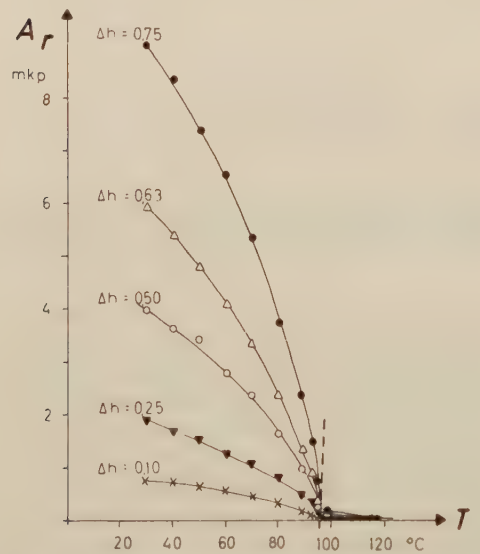


Abb. 38b. Deformationsarbeiten für verschiedene Deformationsgrade als Funktion der Ausgangstemperatur (realer Fall)[27]). PS, 22 × 22 mm, v = 2,5 mm/min

[27]) Als realer Fall ist hier die Stauchung unter für das Experimentieren günstigen Geschwindigkeitsbedingungen, z. B. 0,1 *h*/min, bezeichnet, bei der ein isothermer Ablauf nicht mehr, ein adiabatischer noch nicht gegeben ist. Diese Bedingungen wurden daher vom adiabatischen und isothermen Fall als *real* unterschieden. Der rein adiabatische Fall wäre apparativ nur mit großem Aufwand, z. B. einer gesteuerten Nachheizung der Umgebung der Meßprobe gemäß ihrer während der Deformation erfolgenden Temperaturerhöhung zu erreichen.

Die Knicke bei Polystyrol (Abb. 38b) sind wesentlich schärfer ausgeprägt als beim PVC und weisen ebenfalls auf die an anderer Stelle bestimmte „Umklapptemperatur" von 95° C dieses technischen Materials für den Verformungstyp hin (s. S. 138).

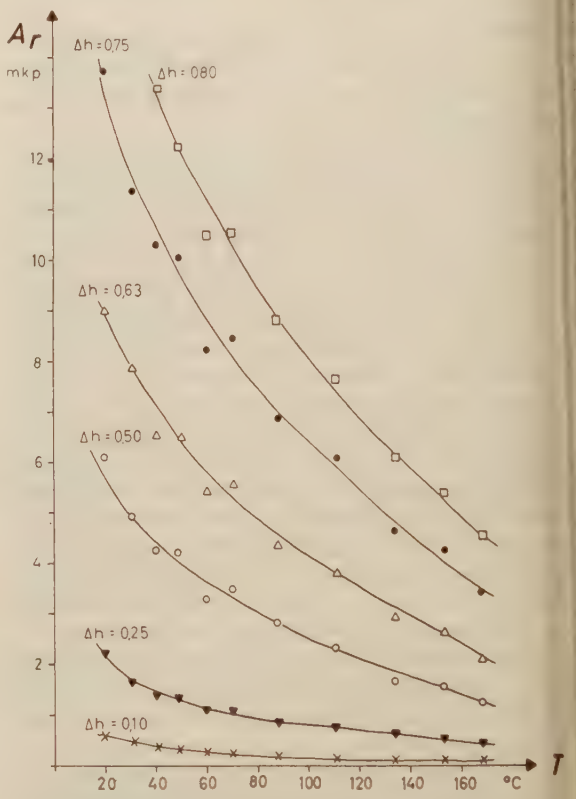


Abb. 38c. Deformationsarbeiten für verschiedene Deformationsgrade als Funktion der Ausgangstemperatur. 6-PAm, 30 × 30 mm, v = 3,0 mm/min

Dagegen sind bei 6-PAm zwischen 20° und 170° keine Knickpunkte zu beobachten (Abb. 38c).

Die Schärfe der Knickpunkte stimmt übrigens wiederum mit der Schärfe des mechanischen Dispersionsgebietes als Funktion der Temperatur für das jeweilige Polymere gut überein (13). Beim PS ist der Abfall des *E*-Moduls besonders scharf, beim PVC etwas breiter, während das im trockenen 6-PAm bei etwa 50° beobachtete Dispersionsgebiet bei dem Wasser- und Monomerengehalt hier bis unter 20° heruntergedrückt ist. Der *E*-Modul des 6-PAm nimmt mit steigender Temperatur langsam ab; entsprechend verringern sich auch die Deformationsarbeiten nur wenig (Abb. 38c).

4.4 Rheologisches Verhalten

Man wird sich fragen, ob man nicht doch mit Hilfe geeigneter Beziehungen wenigstens gewisse qualitative Aussagen über den Fließwiderstand, über eine „Viskosität" gewinnen und daraus bei Kenntnis der Spannungs-

teilung den Fließvorgang abschätzen könnum ihn mit den Erfahrungen zu vergleichen. Ein rein viskoses Fließen findet sicher ht statt. Schon die Betrachtung der Dermationskurven zeigt, daß die meisten der tersuchten Stoffe bei geringem Scherfälle nahezu rein elastisches Verhalten gen. Bei höheren Scherspannungen, wie unter den angewendeten Versuchsbedingen auftreten, lassen sie sich dagegen ibend verformen. Hier müssen also „Vissitätswerte" von etwa 10^{13} P vorliegen (14). ese Fluiditäten (15) (von 10^{-13} Rhe) werden h also offensichtlich unter Wirkung der anlegten Scherspannungen einstellen. Man beachtet also eine starke „Viskositäts"-Verinderung mit wachsenden Scherspannungen. Da diese Fließwiderstandsabnahme mit der *pannung* neben der mit steigender *Tempera*r für die heterogenen Verformungen (und var für Streckung und Stauchung) ne Rolle spielt, sei versucht, einige antitative Anhaltspunkte über die röße der Effekte zu gewinnen[28]).

Für die heterogenen Verformungen – sbesondere die Kaltverstreckung – ist doch eine zweite ebenso wesentliche orbedingung die Verfestigung bei fortschreitender Verformung, also die Exienz einer „Streckgrenze". Auch diese ann formal als eine Änderung der Viskosität", als ein Anstieg des Fließiderstandes infolge der vorausgegangenen Verformung aufgefaßt werden.

Eine Berechnung von „Viskositäten" aus den urchgeführten Experimenten stößt nun gerade ir die verwendete Zylinderform ($h = d$) auf athematische Schwierigkeiten [*Philippoff* (16)]. ie Effekte sind jedoch so ausgeprägt, daß versucht erden soll, mit Hilfe der Formeln von *Stefan* (17) für as Drücken von Platten ($h \ll d$)

$$\sigma = \frac{K}{\pi r^2} = 3\eta \cdot \frac{r^2}{2h^2} \cdot \frac{\dot{h}}{h} \qquad [3]$$

nd von *Trouton* (18) für das Ziehen von Stäben $h \gg d$)

$$\sigma = \frac{K}{\pi r^2} = 3\eta \cdot \frac{\dot{h}}{h} \qquad [4]$$

lbst bei begrenzter Gültigkeit der Beziehungen das rundsätzliche herauszuschälen[29]).

[28]) Eigentlich müßte man die „Fließfunktion" der ubstanzen unter den verschiedenen Bedingungen bezimmen. Das wäre jedoch wesentlich komplizierter.

[29]) Mit den Formeln [3] und [4] berechnete Werte η ellen keine Materialkonstanten im Sinne der Definion von *Newton* dar. Außerdem können sie auch wegen er komplizierten Spannungsverteilung nur einen ummarischen Wert angeben. Sie sind jeweils nur für nen gegebenen Verformungsgrad untereinander vereichbar.

Wir setzen deshalb „Viskosität" absichtlich in Anührungsstriche. Die berechneten Werte werden als summarische Viskositäten" η_s gekennzeichnet (19).

(Dabei ist K = Deformationskraft; r = Probenradius; h = Probenhöhe oder -länge, $\dot{h} = \frac{dh}{dt}$; 3η wird auch als *Trouton*-Viskosität bezeichnet.)

In Abb. 39 sind die Ergebnisse derartiger Rechnungen aus PVC-Stauchungen dargestellt. Verformt man die Proben mit gleicher Geschwindigkeit *bei verschiedenen Temperaturen*, so steigt η_s zwischen $+20°$ und $-100°$ C nur um eine halbe Zehnerpotenz, während sie kurz unterhalb des Einfrierbereichs (etwa 60° bei diesem technischen Material) innerhalb von 10° Temperaturdifferenz eine ganze Zehnerpotenz durchschreitet. Die Kurven zeigen also, daß für tiefe Temperaturen η_s unter 10^{14} P herabgesetzt werden kann, wenn man nur ausreichend hohe Scherspannungen σ_f anlegt. Es handelt sich um die gleiche Größenordnung von Spannungen σ_f, wie sie zur Ver-

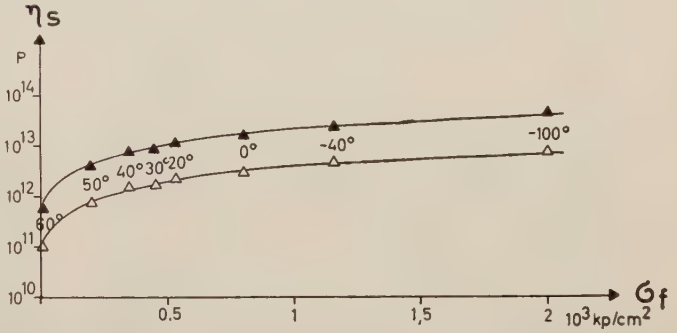


Abb. 39. Summarische „Viskosität" η_s und formale Spannung σ_f an PVC *bei verschiedenen Temperaturen*. Stauchung von 0,9 h–0,8 h; $v = 0{,}01\ h$/min. △ = nach *Trouton* berechnet, ▲ = nach *Stefan* berechnet. Geringe Geschwindigkeit, also keine Temperaturerhöhung

formung vieler Metalle (Aluminium- oder Kupferlegierungen) ausreichen.

Trägt man die Werte η_s, wie sie sich aus Experimenten *mit verschiedenen Geschwindigkeiten* errechnen, gegen die erforderliche Spannung σ_f auf, so zeigt sich, daß diese Werte mit steigender Geschwindigkeit bei nur leichter Erhöhung der erforderlichen Spannung (Faktor 2) stark absinken (Abb. 40) (um 4 Zehnerpotenzen).

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen also, wie in gewissen Bereichen mit steigender Spannung eine Fließwiderstandsabnahme (20) auftritt. Und diese Abnahme der Spannung ist dem Funktionsverlauf nach auch als reell anzusehen; denn beide Auswertungen nach *Trouton* und *Stefan* unterscheiden sich im prinzipiellen Gang relativ wenig. Für die diskutierten Materialien erweist sich dabei die *prozentuale* Zunahme der Spannung für

eine Senkung der „Viskosität" um eine Zehnerpotenz als praktisch gleich, wie Abb. 40 erkennen läßt.

η_s sinkt für 6 PAm um drei Zehnerpotenzen, wenn die Spannung von 0,22 auf 0,31, d. h. um 40% zunimmt, beim PMMA, wenn sie von 0,9 auf 1,3 steigt, d. h. um 45% zunimmt.

Eine Erniedrigung des Fließwiderstandes eines Materials kann also auf zwei Weisen erfolgen: es kann sich die Zahl der thermischen Platzwechsel infolge steigender Temperatur erhöhen; bei größeren Beanspruchungen aber können durch die Deformation der Potentialmulden auch zusätzliche Platzwechsel zu den normalen noch laufend stattfindenden thermischen ermöglicht werden (erzwungene Platzwechsel)[31]). Die dazu aufzuwendenden Spannungen müssen notwendigerweise in der Größenordnung der Zerreißspannungen dieser Materialien liegen.

Man kann versuchen, eine Darstellung von η_s auch in Abhängigkeit von der jeweils errechneten Verformung aufzustellen (Abb. 41). Das ist letzten Endes nur eine etwas ungewöhnlich erscheinende Umzeichnung der Kraft-Verformungskurven auf η_s, aber insofern zu Abb. 39 und 40 analog[32]).

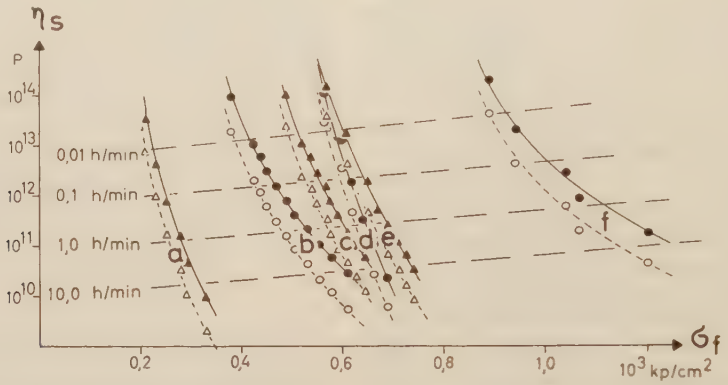


Abb. 40. Summarische „Viskosität" η_s und formale Spannung σ_f an sechs Polymeren bei *verschiedenen Deformationsgeschwindigkeiten*. Stauchung von 0,9 h bis 0,8 h[30]). ○ △ = nach *Trouton*, ● ▲ = nach *Stefan*. a) PAe; b) PS, 50° C; c) PCV; d) PCarb.; e) 6-PAm; f) PMMA

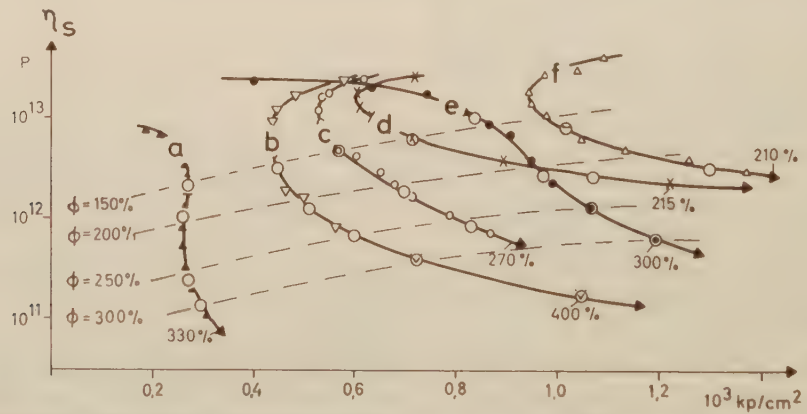


Abb. 41. Summarische Viskosität η_s und formale Spannung σ_f an sechs Polymeren in Abhängigkeit von der fortschreitenden Verformung. v = 0,01 h/min. a) PAe; b) PS, 50° C; c) PVC; d) PCarb.; e) 6-PAm; f) PMMA
Φ = zweidimensionaler Verstreckungsgrad F/F_0. Geringe Geschwindigkeit, also keine Temperaturerhöhung

[30]) Hier sind die errechneten Fließwiderstände bei den schnellen Verformungen etwas erniedrigt wegen der unvermeidbaren Mitwirkung des thermischen Effektes. Die Temperaturerhöhungen nach Abb. 29a und 30a im hier verwendeten Bereich, etwa 10° C, im Mittel über die Probe also höchstens 5° C. Das bringt gemäß Abb. 39 aber nur eine geringfügige Korrektur, ganz anders, als man es normalerweise von der Viskosität bei Temperaturänderungen gewohnt ist.

[31]) Den Begriff „erzwungene Platzwechsel" hat *Prandtl* (21) eingeführt. Weitere Ausführungen dazu (22).

[32]) Zur besseren Übersicht wurden die Werte hier nur nach *Stefan* wiedergegeben, dessen Formel ohnehin bei weitergehender Verformung mehr und mehr Gültigkeit bekommt. Die Viskositäten würden nach *Trouton* eine geringere Abnahme erfahren. Maßgebend für die Kurvenform ist hier allerdings die *Spannung*, deren formaler Wert nicht durch die Unsicherheit der Viskositätsformeln beeinflußt wird.

Bei dem Typ mit Pik im Kraft-Verformungsverhalten man zu Beginn einen starken Spannungsabfall, hrend die Spannung in dem untersuchten Bereich m Typ ohne Pik (PAe und 6-PAm) ansteigt. Alle tersuchten Polymeren zeigen in späteren Stadien e Verformung bei weiterer „Viskositäts"-Vermindeng (die durch die konstante Absolutgeschwindigkeit fordert wird) einen steilen Spannungsanstieg. Dieser tspricht einer Verfestigung; die erreichten Verreckungsgrade entsprechen tatsächlich etwa den aus reckversuchen erhaltenen (Tab. 2), wenn der zweinensionale Versteckungsgrad $\Phi = F/F_0$ mit dem einnensionalen $\lambda = l/l_0$ verglichen wird [33]).

Tabelle 2

erstreckungsgrad Φ und λ nach Abb. 41 und nach anderen Messungen

olymeres	Verstreckungsgrad Φ aus Abb. 41	Verstreckungsgrad λ aus anderen Messungen
MMA	210%	—
Carb	215%	180%
VC	270%	250–300%
S	400%	370–450%
PAm	310%	270–320%
Ae	—	500–1000%

Die qualitative Auswertung auf ein „Viskositäts"-Spannungs-Verformungs-Verhalten eigt immerhin folgendes deutlich: Nach Erreichen einer ausreichend hohen Scherspanung (einer Fließgrenze) beginnt das Material deutlich zu fließen. Diesem Fließprozeß st stets eine „Viskosität" von der Größenrdnung 10^{12} bis 10^{14} P zuzuordnen. (Letztere Werte sind etwas geschwindigkeitsabhängig.) Bei der fortschreitenden Deformation erniedrigt sich bei der einen Gruppe von polyneren Stoffen zunächst der Fließwiderstand, bei der anderen erhöht er sich von Beginn an.

Die beiden Gruppen unterscheiden sich im Kraft-Verformungs-Diagramm durch Auftreten oder Abwesenheit des Piks. Diese Unterscheidung ist identisch mit der Tatsache, ob die Stauchung bei einer Temperatur erfolgt, die unterhalb der Knicktemperatur n der Abb. 38 oder oberhalb liegt. In anderer Darstellung heißt das, ob man im Diagramm Abb. 35 eine Temperatur wählt, bei der ein Ordinatenabschnitt vorhanden st oder die Extrapolation der Kurven durch len Koordinatenanfang geht. Diese Temperatur ist etwa identisch mit der auf normale Art gewonnenen Einfriertemperatur der morphen Anteile des Materials. Sie liegt im llgemeinen etwas niedriger. So kann man agen, daß für den ersten Typ es sich um Verformungen von Substanzen im nichteingefrorenen Zustand handelt, bei dem zweiten Typ um solche im eingefrorenen Zustand.

Im Falle des eingefrorenen Zustandes wird offensichtlich mit Beginn der Verformung und der dabei erfolgten lokalen Orientierungen zunächst der Fließvorgang erleichtert. Dies hat jedoch seine Grenze, und nach Erreichen einer stärkeren Orientierung in den Gleitflächen schlägt die Fließwiderstands-*ab*nahme in eine Fließwiderstands*zu*nahme um. Die Substanz beginnt sich zu verfestigen. Mit Erreichen einer maximalen Orientierung würde eine Weiterverformung nur möglich sein, wenn man die Bruchfestigkeit überschreiten könnte.

4.5 Schlußfolgerungen

Aus der vorangehenden Diskussion zeigt sich, daß sich auch in der Stauchung die aus dem Zugversuch für feste Substanzen typischen Erscheinungen widerspiegeln. Je nach Art des Materials tritt mit Beginn der Verformung eine Fließgrenze auf, d. h. bei ausreichend hohen Spannungen wird das Material plastisch verformbar. Mit fortschreitender Verformung aber kommt es zur Verfestigung, die schließlich einer Weiterverformung ohne Zerreißen des Materials eine Grenze setzt. Der in einer Art Viskosität ausgedrückte Wert des Fließwiderstandes regelt sich dabei so ein, daß er während des Fließens etwa den Werten entspricht, wie man sie für Gläser im Erweichungsbereich findet. Zu ähnlichen Folgerungen kommt auch *Ziabicki* (23) in seinen Arbeiten über den Spinnprozeß.

Anhang 1: Geschwindigkeitsregelung

Da die an der Maschine angebrachten Regelungsmechanismen nicht die Einstellung reproduzierbarer Deformationsgeschwindigkeiten ermöglichten, wurde eine Geschwindigkeitsnachsteuerung angebracht, deren Voraussetzungen sich aus folgendem ergeben: Durch einen am Steuerpult angebrachten „Schnellsteuerhebel" kann die Geschwindigkeit des die Deformation erzeugenden Balkens feingeregelt werden. Würde man diesen Schnellsteuerhebel durch ein Stahlseil mit dem Balken in geeigneter Weise koppeln, so würde durch dessen Deformationsweg schließlich die weitere Deformation abgestoppt werden. Läßt man anstelle dieser starren Koppelung das Seil mit vorgegebener Geschwindigkeit von einer Trommel ablaufen, so bewegt sich der Balken mit dieser Geschwindigkeit.

Die dieser Erläuterung entsprechende Erweiterung ermöglichte, Deformationsgeschwindigkeiten zwischen 0,008 und 1000 mm/min in über 100 Stufen einzustellen. Die Abweichungen von den Regelwerten sind auf S. 130 angegeben. Im kleinen Meßbereich war die Regelung nur bei stetigem Kraftverlauf anwendbar, da bei starken Kraftschwankungen das Verhältnis zwischen Meß- und Arbeitszylinder grob unstetige Regelung verursachte (eine Art Regelschwingung). Im allg. aber war diese automatische Regelung für die gestellte Aufgabe einer Regelung von Hand vorzuziehen.

[33]) Beim PAe konnte wegen des bekanntlich sehr hohen Verstreckungsgrades die Streckgrenze in dem zur Rechnung herangezogenen Versuch nicht erfaßt werden.

Anhang 2: Temperaturregistrierung

Zur Temperaturmessung dienten Kupfer-Konstantan-Thermoelemente von 0,1 mm Durchmesser, die in eine 0,6 mm starke axiale Bohrung in die Lötstelle so eingekittet wurden, daß sich die Lötstelle in Probenmitte befand. Die Drähte wurden durch die Zulageplatten nach außen geführt.

Ein nichtzentrischer Sitz der Thermoelemente konnte außer in der Achse nur an der Oberfläche der Proben verifiziert werden, da an allen anderen Stellen die Drähte abgeschert werden bzw. Kerbstellen darstellen, die zum vorzeitigen Riß der Probe führen bzw. die Verformung beeinflussen würden.

Anhang 3: Temperiereinrichtungen

Die Proben wurden zwecks thermischer Isolation gegen die Druckplatten der Maschine zwischen Phenolharzplatten („Trolitan Super"), Druckfestigkeit 30 kp/mm², von je 10 mm Stärke gestaucht. Gegen Temperatureinflüsse von außen wurden Proben und Platten mit einer Filzbinde umwickelt.

Heiz- und Kühlplatten wurden gegen die Maschine ebenfalls durch Zwischenlegen von „Trolitan Super" thermisch isoliert. Oberhalb Zimmertemperatur konnte mit 30 mm starken Aluminiumplatten (Druckfestigkeit 35 kp/mm²) gearbeitet werden, die durch Heizringe beheizt wurden. Die Temperaturen wurden über ein Thermoelement in Heizplattenmitte geregelt. Gegen Überschwingen der Temperatur war ein Thermoelement mit Vorwiderstand nahe der Heizwicklung angebracht, das mit dem anderen Thermoelement parallelgeschaltet war. Diese Regelung mit „halber Temperaturrückführung" bedingte einen Anlaufvorgang von etwa 30 min Dauer, dann aber waren die Temperaturen auf besser als 1° C konstant.

Unterhalb Zimmertemperatur wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Das Kühlmedium wurde in Aluminiumplatten so geführt, daß in der Mitte am stärksten gekühlt wurde. Anordnung und Wirkungsweise sind aus dem Schema Abb. 42 zu erkennen.

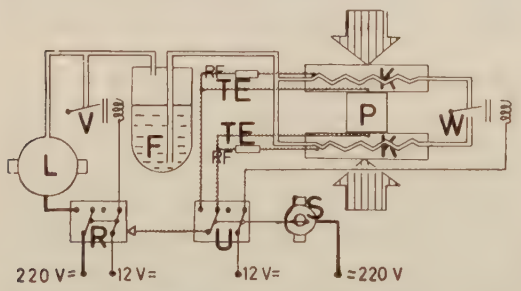


Abb. 42. Kühlaggregat für Stauchversuche bis 40 t, Erläuterungen im Text

Die Temperaturregelung erfolgt wiederum mit Thermoelementen *TE* wie bei den elektrisch beheizten Platten. Auch hier ist eine Rückführung *RF* gegen Überschwingen angebracht. Die Thermoelemente steuern über den Regler *R* und die Luftpumpe *L* die Zufuhr an flüssiger Luft aus dem Reservoir *F*. Dabei ist *V* ein Ventil, das das Gefäß *F* entlastet, wenn nicht gepumpt wird. Durch einen Schaltmotor *S* werden die Thermoelemente nach je 30 sec umgeschaltet, so daß die Platten abwechselnd geregelt werden. Gleichzeitig verschließt das Wechselventil *W* den Ausgang derjenigen Platte, die jeweils nicht geregelt wird, und öffnet den der gerade zu regelnden Platte. Flüssige Luft wird dann nur der jeweils unverschlossenen Platte zugeführt, bei der die Luft wieder ausströmen kann. Zur Temperaturregelung dient ein Photowiderstandskleinregler der Fa. Hartmann & Braun.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch Unterstützung seitens des Bundeswirtschaftsministeriums. Der eine von uns (*G. B.*) erhielt personelle Unterstützung durch Forschungsgemeinschaft und seitens des Gesamtverbandes der Deutschen Kunststoff-Industrie. Wir sprechen allen diesen Stellen hiermit unseren verbindlichsten Dank aus.

Zusammenfassung

Für die Kraft-Verformungs-Diagramme bei der Stauchung von Zylindern, deren Höhe gleich dem Durchmesser ist, lassen sich in Abhängigkeit von Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit eine Reihe von Regelmäßigkeiten feststellen. Obwohl der Stauchungsvorgang als solcher im Vergleich zum Streckvorgang komplizierter ist, insbesondere der Spannungszustand und damit die Verformung von Ort zu Ort variiert, besteht im Prinzip Analogie zur Verstrekkung. Auch bei der Stauchung spielen thermische Effekte eine wesentliche Rolle. Die Wärmeproduktion ist in der Probe örtlich verschieden stark. Sie beruht teilweise auf dem thermo-mechanischen Effekt, bei stärkerer Verformung jedoch zum größeren Teil auf irreversiblen Vorgängen.

In der Stauchung kann, trotz fast gleicher äußerer Formänderung der Zylinder zur Tonne, bei Analyse des Fließens – ebenso wie bei der Verstreckung – zwischen einer homogenen und einer heterogenen Verformung unterschieden werden. Sowohl aus der Diskussion der Verformungskraft mit der Temperatur als auch aus der Aufstellung von Energiebilanzen wird deutlich, daß eine gewisse Temperatur existiert, unter- und oberhalb derselben die Verformung verschieden abläuft. Versucht man, in grober Näherung mit Hilfe der Formeln von *Trouton* oder *Stefan* die Experimente auf Mittelwerte der Viskosität oder des Fließwiderstandes auszuwerten, so zeigt sich, daß merkliche plastische Verformung des Zylinders stets dann stattfindet, wenn sich ein Viskositätswert von etwa 10^{13}–10^{11} Poise einstellt, also der gleiche Wert, der größenordnungsmäßig am Erweichungspunkt aller Gläser erreicht wird. Ein festes Material beginnt also dann zu fließen, wenn die angelegten Kräfte so groß sind, daß der Fließwiderstand die Größenordnung für Gläser am Erweichungspunkt erreicht hat. Das kann der Fall sein durch ausreichende örtliche Temperaturerhöhung, aber auch allein durch eine Abnahme des Fließwiderstandes mit steigender Scherspannung.

Bei fortschreitender Verformung wirkt sich im Polymeren die Ausrichtung der Molekülteile aus. Sie führt zu einer Verfestigung, die einer immer weiterlaufenden Verformung schließlich eine Grenze setzt.

Die hier gewonnenen Ergebnisse werden in einer folgenden Arbeit auf Streckvorgänge, insbesondere auf die heterogene Streckung an dickerer Proben, Anwendung finden.

Schrifttum

1) *Müller, F. H.* und *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952). *Marshall, J.* und *A. B. Thompson*, Nature **171**, 38 (1953).

2) Der Nachweis der Temperaturerhöhung wurde später auf verschiedene Art geprüft und auch von anderer Seite bestätigt. *Brauer, P.* und *F. H. Müller*,

Kolloid-Z. **135**, 65 (1954); *Nakamura, M.* und *Skinner*, J. Polym. Sci. **18**, 423 (1955); *Engelter, Ad.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **157**, 89 (1958).

3) Messung der Dehnung entnommen aus der Dissertation *K. Jäckel*, Kolloid-Z. **137**, 130 (1954).

4) *Ito, K.*, Rep. Sci. Res. Inst. **31**, 165 (1955); J. Polym. Sci. **27**, 419 (1958).

5) Handbuch der Physik, *S. Flügge*, Bd. VI, S. 429ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958).

6) *Gough, I.*, Mem. Lit. Philos. Soc. Manchester (2) **1**, 288 (1805); *Joule, J.*, Philos. Mag. **14**, 327 (1857).

7) *Engelter, Ad.* und *F. H. Müller*, s. Zitat (2); *Müller, F. H.*, Kunststoffe **49**, 67 (1959), Kolloid-Z. **165**, 96 (1959), Physikertagung (Heidelberg 1957).

8) *Jenckel, E.*, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942); *Schmieder, K.* und *K. Wolf*, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953); *Würstlin, F.*, in: *H. A. Stuart*, „Physik der Hochpolymeren", Bd. III (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955); *Ferry, J. D.*, in: *Stuart*, l. c., Bd. IV; *Buchdahl, R.*, in: *F. R. Eirich*, Rheology (New York 1958).

9) *Pohl, R. W.*, Einf. in die Physik, I (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1955).

10) Der Begriff homogen, ohne Hals, und heterogen, mit Hals, beim Strecken in seiner Bezeichnung wie in (1–3).

11) Dieser typische Kraftverlauf an vielen Stellen in der Literatur: z. B. *Alfrey, T.*, Mech. Behavior of High Polymers (New York 1948); s. a. *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **115**, 118 (1950). Viele Beispiele enthält auch die Arbeit: *Peukert, H.* und *A. Kleine-Albers*, Kunststoffe **47**, 167 (1957).

12) 2. Marburger Relaxationstagung, Kolloid-Z. **134** (1953).

13) Die Feststellung als solche wurde schon früher getroffen.

14) *Jenckel, E.*, Z. Physik. Chemie **A 184**, 309 (1939).

15) *Houwink, S. R.*, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, S. 4 (Dresden und Leipzig 1950).

16) *Philippoff, W.*, Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).

17) *Stefan, J.*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien II, **69**, 713 (1874).

18) *Trouton, F. T.*, Proc. Roy. Soc., London **77**, 426 (1906).

19) Die Bezeichnung von 3η als „*Trouton*-Viskosität" wird eingeführt in den Arbeiten von *Ziabicki*. Man kann die aus der *Stefan*schen Formel entsprechenden Werte dann mit „*Stefan*-Viskositäten" bezeichnen. Diese Bezeichnung läßt offen, daß der Zahlenfaktor zur *Newton*schen Scherviskosität exakt bekannt sein muß.

20) Diese Feststellung auch schon bei: *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **95**, 157ff. (1941) insbes. Abb. 30.

21) *Prandtl, L.*, Phys. Blätter **5**, 161 (1949).

22) *Müller, F. H.*, 2. Internat. Rheologenkongress 1953 (London 1954).

23) *Ziabicki, A.*, Kolloid-Z. **171**, 51, 111 (1960).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Rheologische Messungen an Celluloseacetat und Naturkautschuk

Von J. Schurz und K. Windisch

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Februar 1961)

Eine Substanz in Lösung ist in ihrem rheologischen Verhalten hinreichend charakterisiert, wenn es gelingt, die Viskositätsfunktionen über den gesamten Bereich des Geschwindigkeitsgefälles zu messen, in dem sie variabel sind. Meist beschränkt man sich allerdings auf die Messung der Schubviskosität, da die weiteren Viskositätsfunktionen, insbesondere die Querviskosität und die Volumenviskosität, noch sehr schwer zu messen und überdies wesentlich kleiner als die Schubviskosität sind. Man geht praktisch so vor, daß man von der Lösung die Fließkurve aufnimmt, das ist die Darstellung einer mittleren Durchflußgeschwindigkeit D (bzw. eines mittleren Geschwindigkeitsgefälles) als Funktion der maximalen Schubspannung τ, wobei man zweckmäßigerweise eine doppelt logarithmische Darstellung wählt. D und τ sind gegeben als:

$$D = \frac{4\,Q}{\pi R^3}$$

$$\tau = \frac{R\,p}{2\,l}$$

R = Radius der Kapillare
p = treibender Druck
l = Länge der Kapillare
Q = Durchflußmenge pro Sekunde

Die Fließkurve beginnt bei einer konstanten Anfangsviskosität η_0, geht dann in einen s-förmigen strukturviskosen Teil über, in dem die Viskosität mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle abnimmt, und endet schließlich wieder mit der konstanten Endviskosität η_∞. Diese Fließkurven können noch nicht völlig eindeutig theoretisch interpretiert werden; das heißt, es gibt keine Formel, die ihren Verlauf eindeutig und exakt vorhersagt, wenn auch viele Näherungen existieren, die es erlauben, mit Hilfe von Anpassungskonstanten die Fließkurven praktisch beliebig genau zu approximieren.

Dagegen gelang es uns, einige empirische Gesetzmäßigkeiten aufzufinden (1). So stellten wir fest, daß zwischen dem Wendepunkt der doppelt logarithmischen Fließkurve $\hat{D}$ und dem Molekulargewicht M des gelösten Stoffes die einfache Beziehung besteht:

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b},$$

wobei a und b Konstanten sind, die durch Eichmessungen ermittelt werden müssen. Dann kann aus dem Wendepunkt $\hat{D}$ das Molekulargewicht bestimmt werden. Ferner

haben wir gefunden, daß die Differenz der Aktivierungsenergien des viskosen Fließens in den Gebieten konstanter Anfangsviskosität η_0 und konstanter Endviskosität η_∞ ein Maß für die Verknäuelungsfähigkeit der gelösten Moleküle ist (2). Bekanntlich stellen wir uns heute vor, daß die Gestalt von Makromolekülen in Lösung die eines statistischen Knäuels ist. Seine Gestalt wechselt dauernd und kann daher nur durch Mittelwerte beschrieben werden. Es hängt nun vom Typ des Moleküls ab, ob es sich stärker oder schwächer zusammenknäueln wird; die Verknäuelungstendenz ist jedenfalls infolge der freien Drehbarkeit um die C–C-Bindungen vorhanden. Genau genommen müssen wir zwischen der Steifheit, einer dynamischen Größe und der Verknäuelungsfähigkeit, einer statischen Größe, unterscheiden. Die erste gibt an, welche Kraft wir brauchen, um den Molekülfaden zu knäueln, und wird durch eine Makro- und eine Mikro-Konstellationswechselzeit angegeben. Die zweite Eigenschaft, die hier interessiert, gibt an, wie weit wir bei Anwendung hinreichender Kraft das Molekül verknäueln können. Sie wird angegeben als statistisches Fadenelement A_m oder als Persistenzlänge a. Die Persistenzlänge a gibt dabei einfach die Länge an, die man am Molekülfaden auftragen muß, bis der mittlere Richtungskosinus mit der Ausgangsrichtung auf den Wert 1/e abgesunken ist. Wählen wir die Persistenzlänge a als Längeneinheit, so haben sämtliche Moleküle die gleiche Verknäuelungsfähigkeit.

Man kann die Persistenzlänge aus Messungen der Streuung von Licht- und Röntgenstrahlen ermitteln. Nach unseren obigen Darlegungen liefern nun auch rheologische Messungen, nämlich das Studium von Fließkurven bei verschiedenen Temperaturen, die Möglichkeit, die Persistenzlänge a – vorläufig auf empirischem Wege – zu bestimmen.

Experimentelles

Unsere Messungen erfolgten im Strukturviskosimeter nach *Umstätter*, an dem mehrere Modifikationen vorgenommen wurden (3). Es wurden Kapillaren von 100 mm Länge und 0,07 bis 0,1 mm Durchmesser verwendet. Druckgas war Stickstoff. Cellulosetriacetat wurde uns dankenswerterweise von den Firmen Deutsche Rhodiaceta AG. und Farbenfabriken Bayer AG. zur Verfügung gestellt.

Der Polymerisationsgrad wurde über die Grenzviskositätszahl in 80 VT Methylenchlorid + 20 VT Äthanol (gemessen im *Ubbelohde*-Viskosimeter) berechnet nach der Beziehung (*Harland*) (4):

$$[\eta] = 1{,}56 \cdot 10^{-2} \cdot P^{0{,}834}\,.$$

Analoge Messungen im Lösungsmittel Äthylenchlorhydrin, das wir in Hinkunft stets verwendeten, ergaben die Beziehung

$$[\eta] = 1{,}74 \cdot 10^{-2} \cdot P^{0{,}834}\,,$$

wobei c in g/100 ml angegeben ist. Von drei Proben des Cellulosetriacetats mit den Polymerisationsgraden 360, 310 und 185 wurden hierauf in Äthylenchlorhydrin Fließkurven aufgenommen, und zwar zunächst bei verschiedener Konzentration (1 und 2%). Für eine Probe ($P = 360$) wurden Fließkurven bei mehreren Temperaturen vermessen (15, 25, 40° C, $c = 1\%$).

Die Kautschukprobe, ein Crêpe-Naturkautschuk, die uns zur Verfügung stand, stammte vom Indonesischen Kautschukinstitut Bogor. Zunächst ermittelten wir wieder die Grenzviskositätszahl in Toluol zu 7,65, woraus sich nach der Gleichung (5):

$$[\eta] = 5{,}10^{-4} \cdot M^{0{,}67} \quad (c \text{ in g/100 ml})$$

ein Molekulargewicht von 1,780000 errechnet. Hierauf wurden Fließkurven von 1-, 2- und 3%igen Lösungen in Toluol aufgenommen, und zwar bei verschiedenen Temperaturen (12, 25 und 40° C). Da es uns hier auf den Wendepunkt nicht ankam – die Beziehung zwischen Wendepunkt und Molekulargewicht ist schon bekannt – haben wir nur die Bereiche um η_0 und η_∞ genau vermessen.

Ergebnisse

Die Wendepunkte bei Cellulosetriacetat

Zunächst zeigen die Fließkurven des Cellulosetriacetats in Äthylenchlorhydrin nichts Besonderes (vgl. Abb. 1). Wir haben je 2 Konzentrationen untersucht – 1% und 2% – und finden gut ausgeprägte Fließkurven

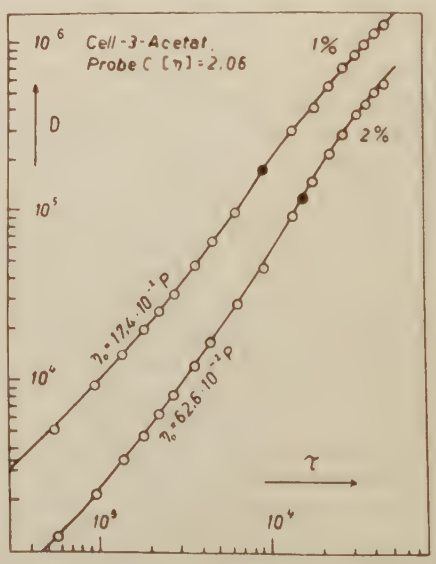


Abb. 1. Fließkurven von Cellulosetriacetat in Äthylenchlorhydrin

mit relativ engem strukturviskosem Bereich, was auf eine nicht allzubreite Molekulargewichtsverteilung hindeutet. Mit steigendem Polymerisationsgrad wird der Bereich um den Wendepunkt naturgemäß steiler. Die Wendepunkte wurden auf graphischem Wege

bestimmt; angesichts der erreichbaren Meßgenauigkeit ist diese Methode hinreichend.

Wir finden, daß die Lage des Wendepunktes konzentrationsabhängig ist. Er wandert nämlich bei steigender Konzentration zu niedrigeren D-Werten. Dies entspricht also steigender Teilchengröße mit steigender Konzentration. Solche Befunde haben wir schon mehrmals beobachtet und sie dahingehend interpretiert, daß in diesem Konzentrationsbereich noch keine streng molekulare Lösung vorherrscht. Wenn wir nun die Wendepunkte für die 1%igen Lösungen gegen den Polymerisationsgrad in doppelt logarithmischer Darstellung auftragen (Abb. 2), so ergibt sich sehr gut eine Gerade. Also

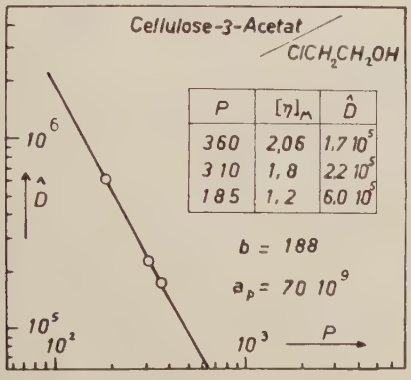


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Wendepunkt der Fließkurve $\hat{D}$ und Polymerisationsgrad P für Cellulosetriacetat in Äthylenchlorhydrin ($c = 1\%$)

ist auch hier unsere allgemeine Beziehung $\hat{D} = a \cdot M^{-b}$ erfüllt, und zwar lautet sie hier:

$$\hat{D} = 7{,}0 \cdot 10^9 \cdot P^{-1{,}88}$$

und gilt für Cellulosetriacetat in Äthylenchlorhydrin bei der Konzentration 1% und 25° C. Leider konnten noch verdünntere Lösungen nicht untersucht werden, da die Strukturviskosität zu wenig ausgeprägt ist.

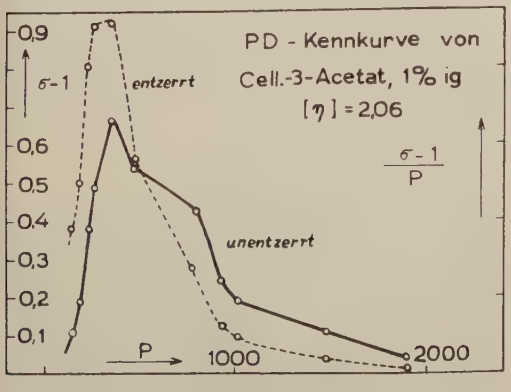


Abb. 3. PD-Kennkurven von Cellulosetriacetat

Zuletzt haben wir noch für das Cellulosetriacetat mit $P = 360$ die PD-Kennkurve konstruiert, die ein Maß für die Molekulargewichtsverteilung darstellt. In Abb. 3 ist sie wiedergegeben. Sie entspricht also näherungsweise der molekularen Verteilungskurve (genauer: der differentiellen Massenverteilung) dieser Probe. Hinsichtlich näherer Einzelheiten (z. B. entzerrt, d. h. vom Einfluß des Polym.-Grades befreit) sei auf die Literatur verwiesen (1). Zuletzt soll noch erwähnt werden, daß auch der von uns gefundene Zusammenhang zwischen der Steigung der Fließkurve σ und der Lösungskonzentration:

$$\sigma - 1 = \beta\,(M) \cdot c$$

für das System Cellulosetriacetat/Äthylenchlorhydrin erfüllt gefunden wurde.

Temperaturabhängigkeit und Verknäuelung

Von den Fließkurven, die bei 3 verschiedenen Temperaturen vermessen wurden (Cellulosetriacetat: Abb. 4; Naturkautschuk: Abb. 5) wurden η_0 und η_∞ für jede Temperatur entnommen. Hierauf wurde je log η

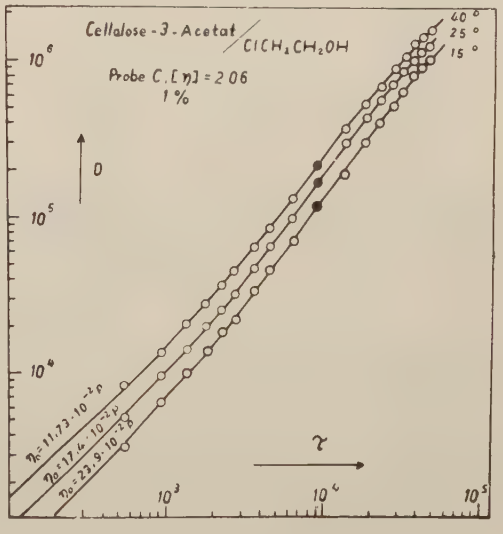


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Fließkurven von Cellulosetriacetat

gegen $1/T$ aufgetragen (vgl. Abb. 6). Aus der Neigung dieser Geraden erhielten wir dann je eine Aktivierungsenergie E_0 für die Anfangsviskosität und E_∞ für die Endviskosität. Die Differenz $E_0 - E_\infty$ bezeichnen wir als ΔE, sie soll ein Maß für die Verknäuelung sein. Noch nicht studiert wurde hier der Einfluß der Konzentration. Dennoch können wir schon sagen, daß sicherlich eine Extrapolation von ΔE auf die Konzentration 0

nötig sein wird. Das ist auch das Ziel weiterer Untersuchungen.

Ebenfalls wurde noch nicht geprüft, inwieweit das Molekulargewicht sich auf ΔE auswirkt. Da wir hier nur eine grobe Abschätzung vornehmen wollten, haben wir auf diese Dinge verzichtet. Eine erste Diskussion dieser Verhältnisse und eine Begründung des Zusammenhanges zwischen Aktivierungsenergie-Differenz und Verknäuelung wurde kürzlich veröffentlicht (2).

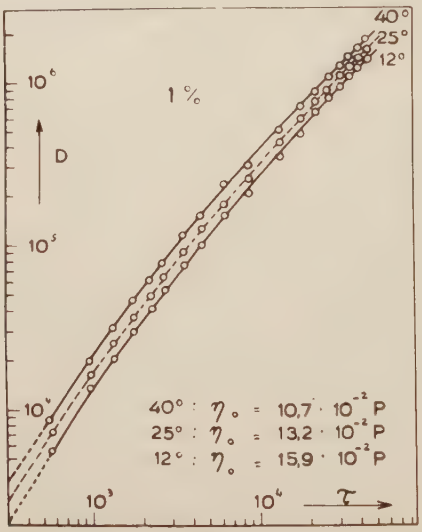


Abb. 5. Fließkurven von Naturkautschuk in Toluol

Bei diesen Messungen erhielten wir die folgenden Resultate (für 1%ige Lösungen):
Cellulosetriacetat/Äthylenchlorhydrin

$$\Delta E = 1{,}25 \cdot 10^3 \text{ cal}$$

Naturkautschuk/Toluol $\Delta E = 0{,}2 \cdot 10^3$ cal
(ohne Umrechnungsfaktor auf den dekadischen Logarithmus).

Diese Werte entsprechen ihrer Größenordnung nach der Energie, die für die reversible Deformation von Knäuelmolekülen notwendig ist. Ihre Größe stellt ein Maß für die Entknäuelungsarbeit der Moleküle dar, die

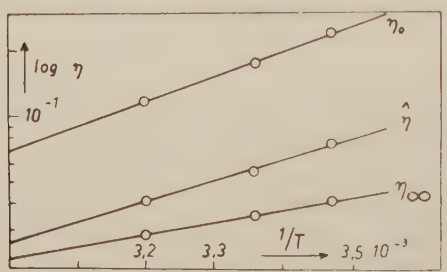


Abb. 6. Ermittlung der Aktivierungsenergien des viskosen Fließens für η_0, η_∞ und $\hat{\eta}$ (für Cellulosetriacetat in Äthylenchlorhydrin 1%)

wiederum der Verknäuelungsfähigkeit proportional sein sollte. Zunächst sieht man aus den obigen Werten sofort, daß das Kautschukmolekül viel stärker verknäuelt sein muß als das Cellulosetriacetat-Molekül, da sein ΔE-Wert nur etwa $^1/_6$ von jenem dieses beträgt. Dies stimmt auch durchaus mit der Erfahrung überein, da ja bekannt ist, daß Kautschuk zu den verknäueltesten Molekülen gehört, während alle Cellulosederivate ziemlich steif und gestreckt sind; sie entsprechen bekanntlich gut dem Typ des frei durchspülten Knäuels. Naturkautschuk ist ein Beispiel für den Typ des undurchspülten Knäuels.

Diesen Betrachtungen kommt vorläufig aus den oben angeführten Gründen noch Näherungscharakter zu, um so mehr, als die genaue Messung von η_∞ mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist; in vielen Fällen kann man sogar η_∞ nur schätzen. Dennoch haben wir versucht, aus den erhaltenen ΔE-Werten mit Hilfe eines empirischen Zusammenhanges, den wir schon früher aufstellen konnten (6), die entsprechenden Werte der Persistenzlänge zu ermitteln. Wir erhalten dabei $a = 4$–5 Å für Naturkautschuk in Toluol und $a = 50$–60 Å für Cellulosetriacetat. Wenn wir bedenken, daß aus anderen Messungen für Naturkautschuk ein a von 5–8 Å (Röntgen-Kleinwinkelstreuung) (7) und für Cellulosetriacetat von 57 Å (Viskosität) (8) bestimmt wurden, so können wir mit der rheologischen Methode durchaus zufrieden sein.

Den Firmen Farbenfabriken Bayer AG. und Deutsche Rhodiaceta AG., insbesondere Herrn Dr. *A. Sippel* der letzten Firma, danken wir für die Überlassung der Cellulosetriacetat-Proben.

Dem Indonesischen Kautschukinstitut Bogor danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Überlassung der Kautschuk-Probe.

Der Zellwolle-Lenzing AG, der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sowie dem RESA Research Fund der Society of the Sigma Xi danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wurden von Cellulosetriacetat in Äthylenchlorhydrin und von Naturkautschuk in Toluol die Fließkurven aufgenommen. Für das System Cellulosetriacetat/Äthylenchlorhydrin wurde der Zusammenhang zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und dem Polymerisationsgrad des Gelösten ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Fließkurven wurde für beide Systeme die Entknäuelungsarbeit und daraus nach einer empirischen Beziehung die Persistenzlänge gewonnen.

Schrifttum

1) *Schurz, J.*, Kolloid-Z. **154**, 97 (1957); **155**, 45, 55 (1957).
2) *Schurz, J.*, Rheol. Acta **1**, 261 (1958).
3) *Schurz, J.*, Kolloid-Z. **148**, 76 (1956).
4) *Cumberbirch, R. E.* u. *W. C. Harland*, J. Text. Inst. Trans. **49**, T 679 (1958).
5) *Carter, W. C., R. L. Scott* u. *M. Magat*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1480 (1946).
6) *Schurz, J.*, Österr. Chem. Ztg. **62**, 139 (1961).
7) *Kratky, O.* u. *H. Sand*, Kolloid-Z. **172**, 18 (1960).
8) *Kuhn, H., F. Moning* u. *W. Kuhn*, Helvet. Chim. Acta **26**, 1394 (1943).

From the Chemical Laboratories, University of Gorakhpur, (India)

Effect of Dispersion Medium on the Stability of Silver Iodide Sol

By Virendra Kumar Srivastava and Rama Shanker Rai

With 3 figures and 1 table

(Received December 27, 1960)

Silver iodide sol in water has been extensively studied by *Kruyt* and coworkers (1). They have observed that a stable sol of silver iodide can be prepared by the addition of acetone and have also studied coagulation. From their experimental observations they have concluded that the sol is quite complex in nature. A large amount of literature is available on the influence of non-electrolytes on the stability of some lyophobic sols (2). It may, however, be said that no general conclusion can be drawn as to effect of non-electrolytes on the stability of sols. Several authors (3) have ascribed this behaviour due to slight changes in the dielectric constant of the dispersion medium. It is well known that acetone and other non-electrolytes sensitize the sols and in different concentrations they show protection. The present study deals with the effect of dispersion medium on the coagulation of silver iodide sol. It has been attempted to reduce the dielectric constant of the dispersion medium by gradually increasing the percentage of acetone.

Experimental

Analar B. D. H. samples of potassium iodide and silver nitrate were taken and N/50 solutions were prepared in conductivity water (specific conductivity 5.56×10^{-6}-mhos) and A. R. acetone was added to each solutions in percentage by volume. Acetonic solutions of silver nitrate was added dropwise to the acetonic solution of potassium iodide and the mixture was shaken vigorously to avoid the growth of the particle. Three samples of sol were prepared in this way. The percentage of acetone in volume was 2%, 10% and 20% respectively. The entire volume of each sol was centrifuged and filtered through glass wool. This operation was repeated several times to ensure complete removal of bigger particles.

10 mls of sol were taken each time and the total volume was made 30 mls by the stepwise addition of electrolytes and conductivity water. The p_H of the mixture was measured by mains operated Philips p_H meter PR 9400 in conjunction with a glass electrode supplied by the manufacturers. p_H observations were taken at 25° C.

The electrical conductivity of the mixtures were measured by Philips GM 4249 conductivity measuring apparatus at 28° C. The conductivity of the added electrolytes was deducted from the conductivity of the mixture. This gave the conductivity of the sol. The results of these observations are recorded in figures 1 to 3 and coagulation values are given in table 1.

Table 1

Coagulation concentration in ml for 10 mls sol in water and acetone

Electrolyte used	Percentage of acetone by volume in sol			
	2%	10%	20%	
Barium Nitrate N/75	1	1.5	3.4	Electrolytes in mls.
Barium Nitrate N/100	1.3	2.5	4.4	
Potassium Nitrate N/3	0.8	4.9	5.8	
Potassium Nitrate N/4	1.2	10.7	11.5	

Discussion

Fig. 1 and 2 represent clearly that by the stepwise addition of bivalent coagulating electrolyte, say Ba^{++}, the p_H of the sol increases continuously up to the point, where complete coagulation has taken place. As the amount of acetone is increased in the dispersion medium, the total increase in the p_H value up to the coagulation point becomes less and less. The increase in p_H value ceases, when the sol coagulates completely and a sudden drop in p_H is observed, when the sol particles settle down completely. If the amount of acetone is gradually increased in the dispersion medium, the total p_H change up to the coagulation point decreases gradually and the sol having the largest volume of acetone gives the least changes in p_H. It has also been noted that more concentrated coagulating electrolyte gives greater changes in p_H than the less concentrated one.

These observations show that up to the coagulation point alkalinity is developed in the system. With the decrease in the dielectric constant of the medium the enhancement in the alkaline nature also decreases. Just after the coagulation point

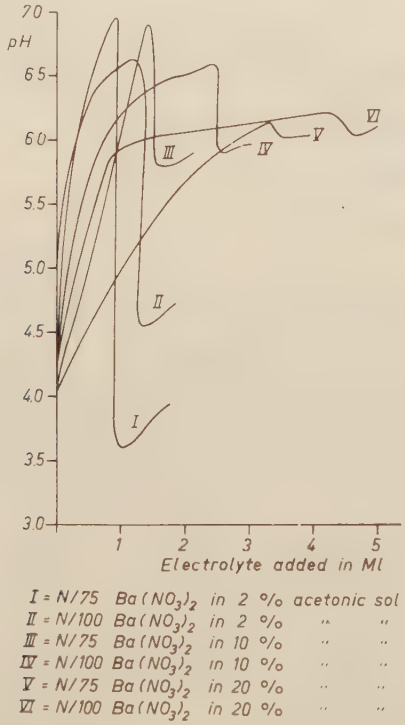

pH
Electrolyte added in Ml
I = N/75 Ba(NO3)2 in 2 % acetonic sol
II = N/100 Ba(NO3)2 in 2 % " "
III = N/75 Ba(NO3)2 in 10 % " "
IV = N/100 Ba(NO3)2 in 10 % " "
V = N/75 Ba(NO3)2 in 20 % " "
VI = N/100 Ba(NO3)2 in 20 % " "

Fig. 1

p_H value drops considerably. This sudden variation can be accounted for due to the adsorption of ions at the surface of colloidal

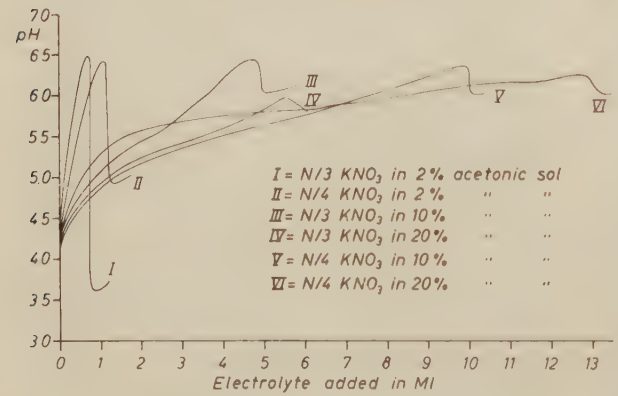

pH
Electrolyte added in Ml
I = N/3 KNO3 in 2% acetonic sol
II = N/4 KNO3 in 2% " "
III = N/3 KNO3 in 10% " "
IV = N/3 KNO3 in 20% " "
V = N/4 KNO3 in 10% " "
VI = N/4 KNO3 in 20% " "

Fig. 2

particles. Further increase in p_H is not very significant, but it is almost constant. This increase is due to the release of adsorbed ions from the surface of the finely coagulated particles.

In the case of monovalent coagulating electrolyte, say K^+, the nature of the observations for divalent ions holds for a sol having 2% and 10% acetone mixed with the dispersion medium. When the amount of acetone is 20%, a departure has been

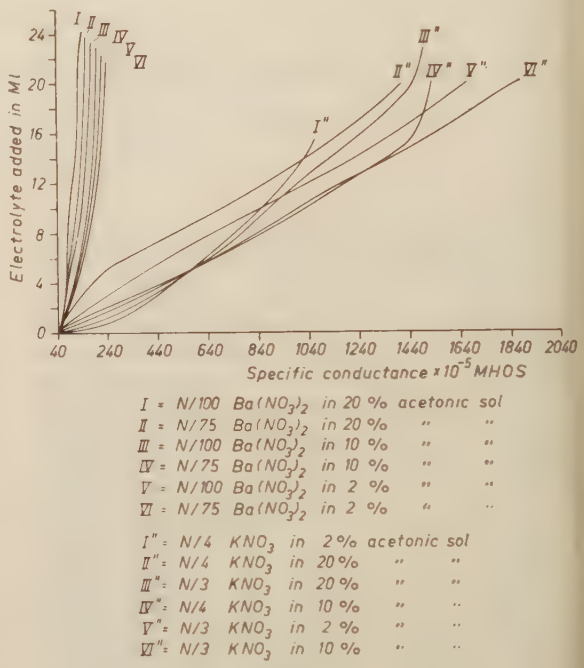

Electrolyte added in Ml
Specific conductance x 10^-5 MHOS
I = N/100 Ba(NO3)2 in 20 % acetonic sol
II = N/75 Ba(NO3)2 in 20 % " "
III = N/100 Ba(NO3)2 in 10 % " "
IV = N/75 Ba(NO3)2 in 10 % " "
V = N/100 Ba(NO3)2 in 2 % " "
VI = N/75 Ba(NO3)2 in 2 % " "
I" = N/4 KNO3 in 2% acetonic sol
II" = N/4 KNO3 in 20% " "
III" = N/3 KNO3 in 20% " "
IV" = N/4 KNO3 in 10% " "
V" = N/3 KNO3 in 2 % " "
VI" = N/3 KNO3 in 10 % " "

Fig. 3

noted. When N/3 KNO_3 is needed for coagulation, it can be seen that the changes up to the coagulation point remain the same as they were in the case of bivalent coagulating ions. When the coagulation is complete p_H does not rise again as in the previous observations. Here it continues to decrease slightly. It is of interest to note that more concentrated bivalent coagulating ions produce greater increase in p_H than the dilute one. Just contrary to this N/4 KNO_3 produces greater change in p_H than N/3 KNO_3. When the coagulation is complete a sudden drop in p_H is observed and then it increases slightly.

According to *Smoluchowski*

$$T = \frac{1}{8\pi D r n_0}.$$

In the presence of small concentration of non-electrolyte D and n_0 remains almost unchanged. In other words, when the dielectric constant of the medium is different from

water the total change in p_H value is lesser, the greater is the amount of acetone.

From table 1 it is seen that the amount of electrolyte required to coagulate the sol increases as the amount of acetone is increased. This shows that the degree of stabilization increases with the increasing concentration of added non-electrolyte in the dispersion medium.

Fig. 3 shows that the electrical conductance of the sol increases in each case and this increase is more rapid after the coagulation. Thus as the dielectric constant is reduced, the change in the conductance is also reduced. If the coagulating electrolyte is dilute, then the changes in conductance are smaller than in the case of concentrated one. The increase in the conductance is greater in case of monovalent electrolyte than in the case of bivalent one.

Thanks are due to Prof. *R. C. Mehrotra* of Gorakhpur University for providing all the facilities for this work. Thanks are also due to Prof. *S. Ghosh* of Allahabad University for helpful discussions. One of us (V. K. S.) is also thankful to the University of Gorakhpur for providing a research scholarship.

Summary

The effect of non-aqueous liquid as dispersion medium has been studied with a view to observe the variations in the stability of silver iodide sol. It has been noted that the stability increases with the decrease in the dielectric constant of the dispersion medium. The p_H of the sol increases continously up to the coagulation point by addition of mono- and divalent coagulating electrolyte. After this point a sudden drop in p_H is observed and when the dispersed phase completely settles down a slight rise in p_H is again observed. These changes have been accounted for, due to the changes in the dielectric constant of the medium, effect in release of silver ions and due to the adsorption on the active centres of fine coagula. As the value of the dielectric constant of the sol is cut down, so the increase in p_H is also reduced. More concentrated bivalent coagulating ions produce greater increase in p_H than the dilute one, but N/4 potassium nitrate produces greater change in p_H than N/3 potassium nitrate. During the course of coagulation the electrical conductance of the sol increases in each case and this increase is more rapid after coagulation, which accounts for the release of ions from the double layer.

Zusammenfassung

Der Effekt von Nichtelektrolyten für nichtwäßrige Flüssigkeiten als Dispersionsmedium wurde im Hinblick auf Änderungen der Stabilität von Silber-Jodid-Sol untersucht. Die Stabilität steigt mit Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels. Der p_H-Wert steigt bis zum Koagulationspunkt bei Zufügen von ein- und zweiwertigen Elektrolyten. Danach wird ein rascher Abfall beobachtet, und wenn die disperse Phase vollkommen ausgefallen ist, ein erneuter kleiner Anstieg. Diese Änderungen sind den Änderungen der DK des Mediums, dem Effekt im Wegfangen von Silberionen und der Adsorption an aktiven Zentren des Koagulats zuzuschreiben. Wenn die DK des Sols absinkt, wird auch der Anstieg im p_H verringert. Stärker konzentrierte zwei-wertige Ionen erzeugen stärkeren Anstieg als verdünnte, N/4 normale Kaliumnitratlösungen verursachen größere Änderung als N/3 normale. Während der Koagulation steigt die elektrische Leitfähigkeit in jedem Fall, und zwar stärker nach der Koagulation, was auch auf Wegfang von Ionen in der Doppelschicht zurückzuführen ist.

References

1) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. I, Elsevier, Amsterdam (1952). *Kruyt, H. R.* and *Von Dayn, C. F.*, Kolloid-Chem.-Beiheft, **51**, 287 (1914). *Kruyt, H. R.*, and Coworkers, Colloid Symposium monograph **4**, 304 (1924).

2) *Weiser, H. B.*, J. Phys. Chem. **28**, 1254 (1924). *Jirgenson, B.*, Kolloid-Z. **51**, 290 (1930).

3) *Freundlich, H.*, Kapillarchemie **384**, (1922).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Stability of Lyophobic Sols

Part XI. Influence of Non-Electrolytes on the Adsorption of Ions for Hydrous Ferric Oxide Sol

By Gur Prasad and Satyeshwar Ghosh)*

With 7 tables

(Received November 2, 1960)

Introduction

In this paper we report our results for the adsorption of SO_4'' and H^+ for hydrous ferric oxide sol during its coagulation and for a precipitate of hydrous ferric oxide respectively in presence of various non-electrolytes.

Experimental

The experimental details are as described in our earlier communication (1). SO_4'' has been estimated in the supernatant liquid volumetrically (2) using sodium rhodizonate as indicator.

*) *Gur Prasad*, M. Sc., Research Fellow, Chem. Dept., A. U.–*S. Ghosh*, D. Sc., Head, Chem. Dept., A. U.

In the following tables we give the adsorption of stabilising ion. Concentration of the suspension 5.19 gm. Fe_2O_3/lit.

Table 1

Amount added gm. eq. of $H^+ \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $H^+ \times 10^4$				
	No non-electrolyte	3.0% ethyl alcohol	3.0% acetone	3.0% glucose	3.0% urea
100.0	8.62	8.40	8.40	9.20	9.60
50.0	8.64	8.40	8.50	9.20	9.61
33.3	8.70	8.42	8.40	9.24	9.60
25.0	8.60	8.46	8.44	9.30	9.65
20.0	8.60	8.50	8.50	9.21	9.60

Table 2

Amount added gm. eq. of $H^+ \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $H^+ \times 10^4$			
	No non-electrolyte	0.0001% gelatin	0.001% gelatin	0.01% gelatin
100.0	8.62	8.00	16.40	15.60
60.0	8.64	8.10	16.44	15.54
33.3	8.70	8.00	16.40	15.60
25.0	8.60	8.00	16.46	15.62
20.0	8.60	8.10	16.40	15.60

In tables 3–7, we present our results for the adsorption of coagulating ion. Concentration of the sol 6.96 gm. Fe_2O_3/lit.

Table 3

Ethyl alcohol %	Amount added gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$		
		Sol A	Sol B	Sol C
0.0	50.0	4.50	5.00	6.11
1.0	50.0	3.92	4.33	5.40
2.0	50.0	3.92	4.28	5.40
3.0	50.0	3.88	4.24	5.31
4.0	50.0	3.83	4.24	5.26
5.0	50.0	3.83	4.22	5.20

Table 4

Acetone %	Amount added gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$		
		Sol A	Sol B	Sol C
0.0	50.0	4.50	5.00	6.11
1.0	50.0	3.90	4.36	5.38
2.0	50.0	3.90	4.35	5.38
3.0	50.0	3.87	4.35	5.32
4.0	50.0	3.86	4.27	5.32
5.0	50.0	3.86	4.27	5.29

Table 5

Glucose %	Amount added gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$		
		Sol A	Sol B	Sol C
0.0	50.0	4.50	5.00	6.11
1.0	50.0	6.44	7.11	8.62
2.0	50.0	6.44	7.26	8.64
3.0	50.0	6.50	7.53	8.64
4.0	50.0	6.52	7.80	8.88
5.0	50.0	6.52	7.81	9.02

Table 6

Urea %	Amount added gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$		
		Sol A	Sol B	Sol C
0.0	50.0	4.50	5.00	6.11
1.0	50.0	7.02	7.69	8.90
2.0	50.0	7.04	7.69	8.92
3.0	50.0	7.29	7.83	9.01
4.0	50.0	7.48	7.99	9.34
5.0	50.0	7.53	8.24	9.55

Table 7

Gelatin %	Amount added gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$	Amount adsorbed gm. eq. of $SO_4'' \times 10^4$		
		Sol A	Sol B	Sol C
0.0	50.0	4.50	5.00	6.11
0.0001	50.0	3.72	4.11	5.00
0.001	50.0	6.55	7.88	9.13
0.01	50.0	7.00	8.02	9.56

Results and Discussion

It is seen from tables 1–7 that the adsorption of both stabilising and coagulating ions decreases in presence of ethyl alcohol and acetone. With glucose and urea the adsorption of both the ions increases. At lower concentration of gelatin, the adsorption of both H^- and SO_4'' decreases whilst the reverse is observed at higher concentrations.

The adsorption of coagulating ion is more with average finer particles than with the coarser ones due to large surface area. The change in the adsorption of SO_4'' is, however, more pronounced with finer dispersed particles.

Some authors as *Weiser* have suggested the diminution of adsorption of both the coagulating and stabilising ions by the addition of non-electrolyte. A decrease in the adsorption of stabilising ion or an increase in the adsorption of coagulating ion is expected for sensitisation and the reverse for stabilisation. The results, however, show that where sensitisation occurs, the adsorption of both the stabilising and coagulating ion decreases whilst for stabilisation the reverse is true. It has been concluded that it is not possible to correlate sensitisation or stabilisation with the adsorption of stabilising or coagulating ions.

Acknowledgement

The authors thank the Council of Scientific and Industrial Research for the award of Junior Research Fellowship to one of us *(Gur Prasad)*.

Abstract

The adsorption of stabilising ion H^+ has been termined for a precipitate of hydrous ferric oxide and at of SO_4'' for the positively charged sol of hydrous ric oxide during its coagulation as affected by tassium sulphate in presence of various non-electro-tes. The adsorption of both the stabilising and agulating ions decreases in presence of ethyl alcohol d acetone, an increase is, however, observed in esence of glucose and urea. With gelatin at lower ncentration the adsorption of both H^+ and SO_4'' creases whilst the reverse is noticed at higher con-ntrations. It is concluded that the cutting down of e adsorption of either the stabilising or the coagulat-g ion cannot explain sensitisation or stabilisation.

Zusammenfassung

Die Adsorption der stabilisierenden H-Ionen wurde r einen Niederschlag aus wäßrigem Eisenoxyd und die für SO_4-Ionen für ein positiv geladenes gleiches Sol während der Koagulation in Anwesenheit verschiedener Elektrolyte bestimmt. Koaguliert wurde mit Kaliumsulfat. Die Adsorption beider Ionenarten nimmt in Gegenwart von Äthylalkohol und Aceton ab. Sie steigt jedoch bei Glucose und Harnstoffzusatz. Mit Gelatine sinkt die Adsorption beider Ionenarten bei niedrigen Konzentrationen und steigt bei höheren. Es wird hieraus geschlossen, daß das Zurückgehen der Adsorption weder der stabilisierenden noch der koagulierenden Ionen Sensibilisierung oder Stabilisierung zu erklären erlaubt.

References

1) *Prasad, G.* and *S. Ghosh*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **29** A (1960) (in press).

2) *Vogel, A. I.*, A Text-Book of Quantitative Analysis p. 267 (2nd Edition) (New York 1959).

From the Whirlpool Corporation Research Laboratories, St. Joseph, Michigan (USA)

reparation of Tagged Sodium Dodecylbenzenesulfonate of High Purity and Specific Radioactivity*)

By Werner J. Schwarz and George H. Bain

With 10 figures

(Received January 4, 1961)

ntroduction

In order to further our understanding of he washing process, the investigation of the urface behavior of detergent solutions is of rime importance. The surface properties f detergent solutions depend principally on he surface active agents, commonly known s "surfactants". Since the introduction of adioactive tracers as an accurate research ool, many investigators (1, 5, 6, 7, 8, 10) ave applied this method to the field of etergency with varying degrees of success.

The validity of such research depends, mong other things, on the purity and pecific radioactivity of the materials used.

An investigation of the surface properties f surfactant solutions requires the measure-nent of surface concentration as well as urface tension. Fig. 1 illustrates that the urface tension of most surfactant solutions bove 0.1% concentration is essentially onstant (2). Therefore, the changes in urface concentration, which are mainly esponsible for the surface phenomena, must e detected by some means other than urface tension measurements. Such studies equire a pure surfactant of high specific adioactivity.

We chose sodium dodecylbenzenesulfonate (SDDBS) because it is the principal active ingredient in most anionic household laundry detergents such as *Breeze*, *Cheer*, *Fab*, *Oxydol*, *Rinso-Blue*, and *Tide*. The amounts of SDDBS in these detergents vary over the

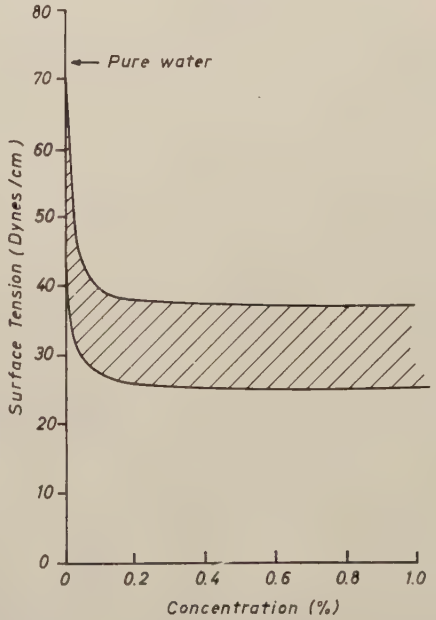


Fig. 1. Range of surface tension values (as a function of concentration) for solutions of a majority of the common surface-active agents (2)

*) Presented at the American Chemical Society, Michigan-Toledo-South Bend Meeting-in-Miniature, Detroit, February 26, 1960.

range: 7–30%. Detergents are commonly used at low concentrations, about 0.2%. Since the surfactants are only a small fraction of the total detergent formulation, the need for high specific activity in the surface active agents is apparent. Tagged surfactants available commercially are costly and the activity may not be in the desired location. Also their purity and specific activity may vary from batch to batch. This was not the case in the procedure developed here. Radioactive measurements can only be valid if the tagged surfactant is identical, with the exception of radioactivity, to the non-radioactive product. Care must be taken to locate radioactivity in that part of the surfactant molecule responsible for surface activity. In SDDBS this is the anion. *Hutchinson* (5) reported tagging the cation of sodium dodecylsulfate with Sodium-22. His results appeared to be quite erratic. The surface active ion is the anion and the amount of tagged cation associated with it may be affected by other factors.

Experimental Procedure

Sulfur-35 was chosen as the radioactive tracer because it has the following favorable properties:

1. It is readily available as $(S^{35}O_4)^{--}$ permitting the location of the radioactivity in the surface active ion.
2. It is a soft beta emitter having a maximum energy of 0.167 mev. Its range in water is limited to 4 millimeters. This fact is advantageous in surface studies using a gas flow detector because radiation occurring below this depth is not detectable.
3. No special precautionary equipment is necessary for handling.
4. Sulfur-35 has a half life of 87 days, permitting experimentation to proceed without excessive amounts of decay.
5. It facilitates decontamination of equipment without any special problems.

Fig. 2 illustrates the two basic reactions for the preparation of SDDBS. Step 1 shows the conversion of dodecylbenzene (DDB) to dodecylbenzenesulfonic acid and Step 2 the conversion of dodecylbenzenesulfonic acid to SDDBS.

Methods of preparation described in the literature, such as the one by *Meader* and *Fries* (9), were tried. Experimental results obtained by these products are not considered valid because of the lower specific activity and/or questionable purity of the surfactant.

Equation [1]

$$H_2SO_4 + CH_3(CH_2)_{11}C_6H_5 \rightarrow CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3H + H_2O$$

Equation [2]

$$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3H + NaOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na + H_2O$$

Fig. 2. The two basic reactions for the preparation of Sodium Dodecylbenzenesulfonate. Equation [1] shows the conversion of dodecylbenzene to dodecylbenzenesulfonic acid and equation [2] the conversion of dodecylbenzenesulfonic acid to sodium dodecylbenzenesulfonate

Thus we were faced with the dilemma of choosing between a product of high purity or one of high specific activity. The method of preparation described here enabled us to escape this dilemma.

Modifications of a commercial method (3) for the preparation of SDDBS produced a surfactant of higher purity. After we had reached this goal, it was necessary next to devise a procedure for introducing Sulfur-35 into the product. The specific activity, which is the absolute radioactivity per gram of product, depends on the ratio of Sulfur-35 to Sulfur-32. Tagged sulfuric acid, 0.1 nH_2SO_4 in HCl, was obtained from Oak Ridge National Laboratory. To increase specific activity of the product, the dilute acid was heated at 135° C in order to distill out impurities and to concentrate the sulfuric acid. Distillation was stopped when boiling ceased or when radioactivity appeared in the distillate. The resulting volume of acid was less than 0.5 ml. This step brought the concentration of the tagged sulfuric acid to a maximum, and removed nearly all water and hydrochloric acid originally present. In order to increase the S^{35}/S^{32} ratio, the minimum amount of non-radioactive 30% fuming sulfuric acid needed for the completion of the sulfonation reaction was determined. Pure DDB was obtained by percolating commercial "Neolene-400", obtained from Continental Oil Company, through a silica gel column. The purity of each fraction was determined from their respective infrared spectra and refractive indices.

In fig. 3, the infrared bands of the impurities, removed by this procedure, are indicated. The purified fraction is shown by the solid line, and the bands of impurities by the dotted lines. A 0.1 mm rock salt cell was used to obtain these spectra.

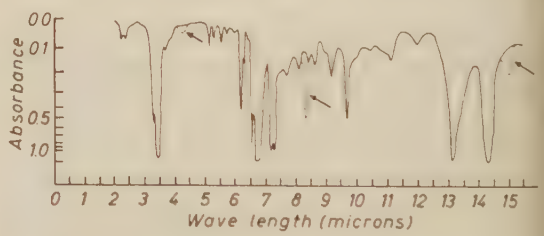


Fig. 3. Spectrum of purified dodecylbenzene with major bands of impurities superimposed

Two methods of introducing the radioactive sulfur were employed. In both cases, the tagged concentrated sulfuric acid was added to one of the reactants before the main sulfonation reaction was begun. In fig. 4, the steps followed by the two methods are summarized.

In Method A the concentrated radioactive sulfuric acid was blended into the purified DDB. In Method B the tagged sulfuric acid was dissolved in 30% fuming non-radioactive sulfuric acid. Sulfonation was carried out in both methods at 4° C. The fuming sulfuric acid was carefully added with constant agitation over a 30-minute period. This procedure was necessary to avoid violent reaction and charring due to intense heat produced by the reaction. Two successive extractions followed, the first with benzene and the other with 40% methyl alcohol. Neutralization with 15% sodium hydroxide produced the SDDBS. The impure product was dissolved repeatedly in absolute methyl alcohol, filtered through a very fine sintered glass filter and recovered by evaporation. The preceding process was then repeated once using absolute isopropyl alcohol. These steps were necessary in order

o remove traces of impurities such as decomposition roducts, sodium sulfate and unreacted DDB. The pent sulfuric acid, from the benzene extraction, con- ained a high level of radioactivity. Attempts to utliize his activity for further preparation of SDDBS, pro- uced a surfactant of very low specific activity.

the reaction. Thus a large amount of tagged acid was utilized in the reaction with DDB. In Method B, the small amount of tagged acid was in direct competition with the relatively large amount of fuming sulfuric

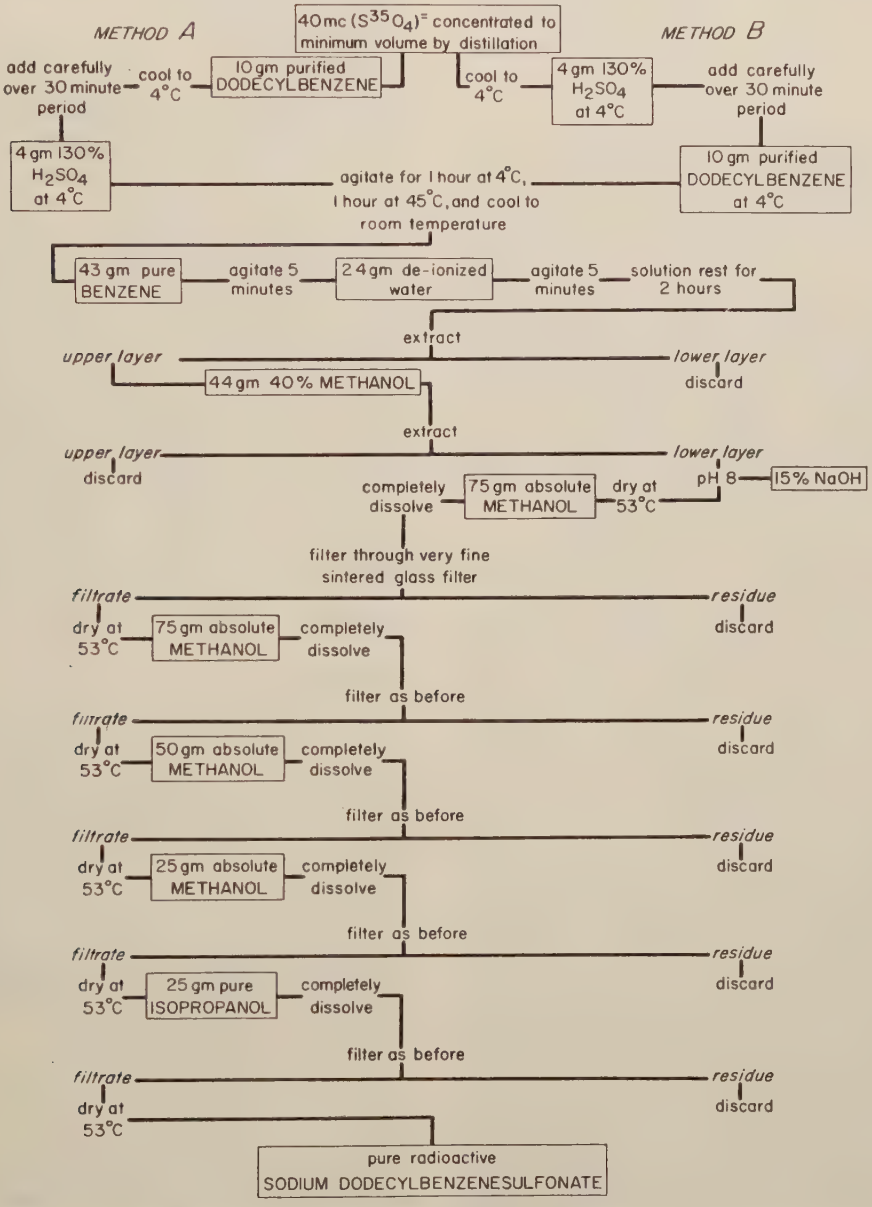


Fig. 4. Flow chart of the two methods of preparation of the Sulfur-35 tagged sodium dodecylbenzenesulfonate

Results

Method A produced a superior product. This was possibly due to molecules of tagged sulfuric acid associating in an activated state with certain molecules of the DDB. Addition of the non-radioactive fuming sulfuric acid furnished the energy necessary to complete acid for the reaction with DDB. The tagged sulfuric acid diluted the fuming sulfuric acid.

The infrared spectrum of the residue obtained from the first purification step, using absolute ethyl alcohol recovery, is shown in Fig. 5. It is essentially a spectrum of sodium sulfate. Some traces of organic

material are present as indicated by the small band at approximately 3.5 microns. The radiochemical yield could be increased, if these traces were recovered from the residue.

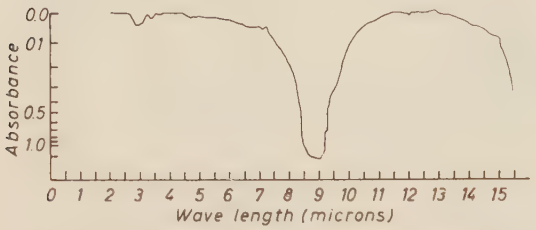


Fig. 5. Spectrum of sodium sulfate residue

Fig. 6 shows the infrared spectrum obtained from the pure tagged SDDBS. It is identical to spectra of non-radioactive products obtained from "dry runs". We conclude from the location of the bands at 12.10 and 13.34 microns that a considerable amount of the product is the ortho-isomer. This compares favorably to a spectrum of the material reported by *Grey* and co-workers (4).

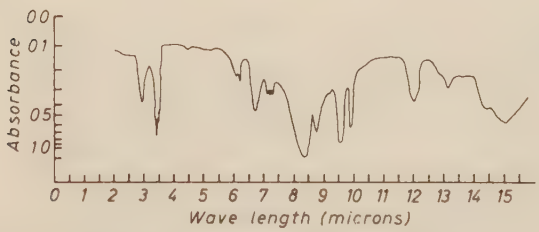


Fig. 6. Spectrum of purified sodium dodecylbenzenesulfonate

The specific radioactivity was determined by drying five 0.25 ml aliquots of a 1% aqueous SDDBS solution on five separate $1^1/_4$ inch aluminium planchets. The average radioactivity of these dried samples was determined employing a Nuclear-Chicago D-47 gas flow tube and an ultrascaler. Fig. 7 illustrates how the specific radioactivity was calculated. Geometry and efficiency of the detection system used are incorporated in the term "counting yield". Counts/unit time, multiplied by the "counting yield" are converted to disintegrations/unit time. The figure "400" in the numerator represents the dilution factor necessary to total the equivalent activity of 1 gram of dry SDDBS.

$$\text{Specific activity } (Mc/Gm) = \frac{\left(\frac{\text{Planchet Count}}{\text{Unit Time}}\right)(400)\left(\frac{\text{Counting}}{\text{Yield}}\right)}{\left(\frac{\text{Decay}}{\text{Factor}}\right)\left(\frac{\text{Disintegrations}}{\text{Unit Time}}\Big/Mc\right)}$$

Fig. 7. Formula for calculation of specific activity

Radiochemical yield is obtained by dividing the total radioactivity of the product by the activity present at the start of the preparation. It is usually expressed as a percentage. The chemical yield was determined by conventional means.

The following results were obtained by the two methods:

Method of Preparation	Weight of Product (g)	% Chemical Yield	Specific Activity (mc/g)	% Radiochemical Yield
A	1.837	16	1.24	15.5
B	0.05	0.44	0.485	0.1

Method A, which employs the blending of the concentrated tagged sulfuric acid with the purified DDB, was superior because of higher radiochemical yield, purity and specific radioactivity of the product. The much lower yield obtained by Method B may be due to dilution of the fuming sulfuric acid by the tagged acid before the start of the sulfonation. The purity of the SDDBS was estimated to be about 99%, by comparing its infrared spectrum with that of a 98% non-radioactive SDDBS obtained from the American Alcolac Corporation, Baltimore, Maryland.

Conclusion

The availability of a pure tagged SDDBS of high specific radioactivity permits valid research in many areas of the field of detergency. Figs. 8–10 illustrate some of our applications of this material. An apparatus (11) built to study the rate of increase of surfactant at the liquid-air interface is illustrated in fig. 8. The device consists of a water bath to maintain constant temperature, a magnetic stirring motor, a teflon cup containing the solution, a stirrer, and an automatic monitoring system. A sample of the results obtained is shown in fig. 9. The results were obtained at 8° C and compared the surface concentration of a colloidal solution to a molecular solution. Line A was obtained using a 1% tagged SDDBS solution and line B by using a 1% Sulfur-35 tagged sodium sulfate solution in an identical experiment as a control. Dashed lines indicate periods of agitation. Line A exhibits an increase in radioactivity of the newly formed surface with time. Line B shows no such change.

Studies concerning the retention of surfactant by various fibers are now in progress. This involves mea-

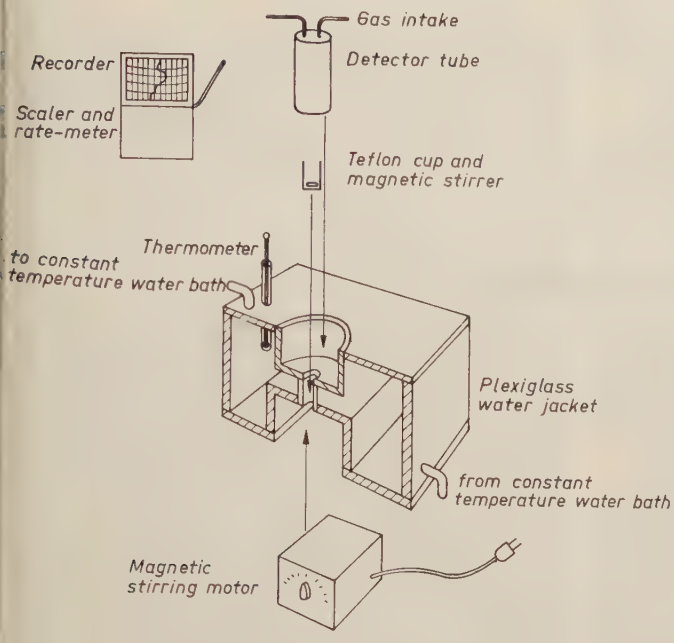


Fig. 8. Cross section of apparatus for monitoring surfactant enrichment

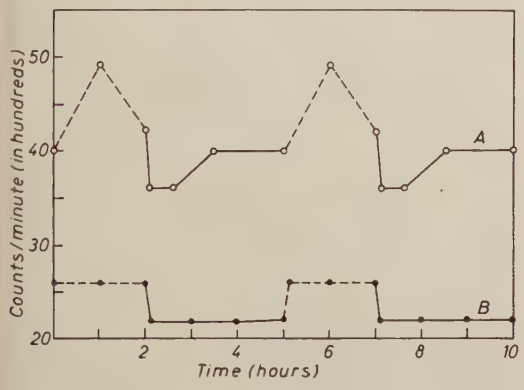


Fig. 9. Surface radioactivity vs. time at 8° C. Line A: 1% S^{35} tagged sodium dodecylbenzenesulfonate. Line B: 1% S^{35} tagged sodium sulfate. Dashed lines indicate periods of agitation

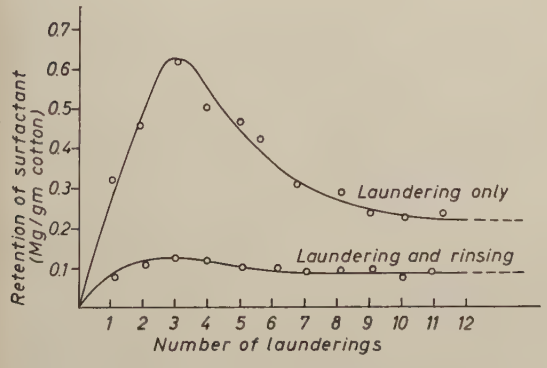


Fig. 10. Retention of sodium dodecylbenzenesulfonate by commercial cotton

surements in the range: milligrams surfactant per gram fiber. Clearcut meaningful data could not be obtained without a pure highly radioactive surfactant. Fig. 10 illustrates a typical study performed on commercial cotton. The cotton was washed for 10 minutes at 52° C followed by a 10-minute rinse at the same temperature. The cotton was dried at 70° C for 30 minutes.

In the future we expect to obtain much more accurate data relative to the adsorption of such tagged surfactants on fibers and other materials.

Abstract

Radioactive tagging of a surface active agent, commonly known as a "surfactant" is described. Sodium dodecylbenzenesulfonate was chosen because it is one of the principal surfactants used in household detergents. To increase the radiochemical yield, the tagged sulfuric acid was concentrated and the minimum amount of non-radioactive 30% fuming sulfuric acid needed to complete the sulfonation determined. The dodecylbenzene used was fractionated from "Neolene-400" using chromatographic methods. The difference in isomers was detected by infrared spectra and refractive indices. Two methods of introducing the radioactive sulfur were employed. The purity of the products obtained was determined from their respective infrared spectra. The final product had a specific radioactivity of 1.24 millicuries per gram of surfactant. Its purity was about 99%. Some experiments using the product are described.

Zusammenfassung

Die radioaktive Markierung eines grenzflächenaktiven Stoffes, üblicherweise als "surfactant" bezeichnet, wird beschrieben. Natriumdodecylbenzolsulfonat wurde ausgewählt, weil es einer der wichtigsten in Haushaltwaschmitteln verwendeten grenzflächenaktiven Stoffe ist. Um die radiochemische Ausbeute zu erhöhen, wurde die markierte Schwefelsäure eingeengt, und es wurde die für eine vollständige Sulfonierung notwendige Mindestmenge an nichtradioaktiver rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) bestimmt. Das verwendete Dodecylbenzol wurde aus "Neolene-400" mit Hilfe chromatographischer Methoden fraktioniert. Der Unterschied in den Isomeren wurde mit Hilfe von Infrarotspektren und Brechungsindizes festgestellt. Zwei Methoden zur Einführung des radioaktiven Schwefels wurden angewandt. Die Reinheit der erhaltenen Produkte wurde aus den Infrarotspektren ermittelt. Das Endprodukt hatte eine spezifische Radioaktivität von 1,24 Millicurie pro g grenzflächenaktiven Stoffes. Seine Reinheit betrug etwa 99%. Einige Versuche unter Verwendung dieses Produktes werden beschrieben.

References

1) *Boyd, T. F.* and *R. Bernstein*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **33**, 614 (1956).

2) *Fischer, E. K.* and *D. M. Gans*, Ann. New York Acad. Sci. **46**, 371 (1946).

3) *Gerhart, K. R.* and *E. J. Karwaki*, U.S. Patent 2820056 (1956).
4) *Grey, W. F., J. F. Gerecht* and *I. J. Krems*, J. Organ. Chem. **20**, No. 4, 511 (1955).
5) *Hutchinson, E. J.*, J. Coll. Sci. **4**, 599 (1949).
6) *Jayson, G. G.*, J. Appl. Chem. **9**, 422 (1959).
7) *Judson, C. M., A. A. Lerew, J. K. Dixon* and *D. J. Salley*, J. Phys. Chem. **57**, 916 (1953).
8) *Matuura, R.*, Bull. Chem. Soc. (Japan) **31**, 532 (1958); **32**, 404, 646 (1959).
9) *Meader, A. L.* and *B. A. Fries*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1636 (1952).
10) *Nilsson, G.*, J. Phys. Chem. **61**, 1135 (1957).
11) *Schwarz, W. J.* and *D. C. Wood*, J. Coll. Sci. **13**, No. 6, 616 (1958).

Buchbesprechungen

Grundlagen der analytischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Chemie in wäßrigen Systemen. Von *F. Seel*-Saarbrücken. 2. Auflage. 348 Seiten mit 41 Abbildungen und 43 Tabellen (Weinheim 1960, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 29,—.

Das Buch ist von einem erfahrenen Hochschullehrer für den Studenten geschrieben worden, der im anorganisch-chemischen Praktikum an Hand von Anleitungen und Praktikumsbüchern seine analytischen Erfahrungen sammelt und danach strebt, einen tieferen Einblick in die chemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen seiner Tätigkeit zu erhalten. Diese Aufgabe erfüllt das Buch. Es führt leicht verständlich über das Massenwirkungsgesetz in das Gebiet der chemischen Reaktionen, Löse- und Fällungsvorgänge, Komplex-Säure-Basen- und Redox-Reaktionen ein und bietet so eine geschlossene Darstellung des Reaktionsgeschehens in wäßrigen Lösungen und Salzschmelzen, denen im Hinblick auf die Aufschlußverfahren ein besonderes Kapitel gewidmet ist. Besonders wertvoll ist auch ein Kapitel über den kolloiden Zustand und Adsorptionen, in denen der Studierende die Erklärungen für manche Beobachtungen und Erfahrungen findet, die er bei seinen analytischen Untersuchungen machen muß. Sehr zu begrüßen ist auch das Kapitel über Ionenaustauscher. Im Vorwort weist der Verfasser aber schon darauf hin, daß das Buch doch nur einen, wenn auch sehr wichtigen Ausschnitt der Grundlagen der analytischen Chemie behandelt und auf die Grundlagen mancher elektrochemischer Verfahren, wie z. B. Polarographie, und der überwiegend physikalischen Verfahren, wie z. B. alle spektrographischen, bewußt verzichtet wurde. Man vermißt die für analytische Arbeiten so wichtige Fehlerbetrachtung, die es dem Analytiker erst erlaubt, den Wert- und Anwendungsbereich eines Verfahrens festzulegen.

Wenn das Buch auch zunächst nur für den Studierenden geschrieben wurde, so wird doch auch der analytische Chemiker der Praxis gerne zu einem solchen Werk greifen, um sich im einen oder anderen Fall über die Grundlagen der Verfahren wieder zu orientieren.

W. Koch (Düsseldorf)

Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Von *K. Rosenmund*-Kiel und *H. Vogt*-Karlsruhe. 4. Auflage. XII, 468 Seiten mit 14 Abbildungen (Dresden und Leipzig 1960, Theodor Steinkopff Verlag). Preis: geb. DM 25,90.

In den jetzt in der 4. Auflage erschienenen „Grundzügen der pharmazeutischen und medizinischen Chemie" sind die bisherigen Teile I (Allgemeine und anorganische Chemie) und II (Organische Chemie) zu einem Band zusammengefaßt.

Entsprechend dem Charakter des Buches als kurz gefaßtes Lehrbuch für den Studierenden der Pharmazie und Medizin haben sich die Verfasser bemüht, durch straffe Gliederung des Textes die wichtigsten Tatsachen hervorzuheben. Dadurch ließ sich nicht vermeiden, daß manche anderen für das Verständnis der Grundlagen wünschenswerten Begriffe nur kurz gestreift werden konnten.

Wenn man sich dieses Prinzip vor Augen hält, so muß man das Buch als gelungen bezeichnen. Die Nomenklatur entspricht den heute gültigen Richtlinien. Die neuen Arzneimittel und Arzneimittelgrundlagen des 3. Nachtrages zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausgabe, sind berücksichtigt worden, ebenso die dort angeführten Bestimmungsverfahren.

Der Abschnitt „Reaktionsmechanismus" versucht in knappen Formulierungen bei den Studierenden der Pharmazie und Medizin Verständnis für die Mehrzahl der Reaktionen, an denen Kohlenstoffverbindungen beteiligt sind, zu wecken. M. E. ist dies den Verfassern durchaus gelungen.

Vielleicht könnte im Sinne eines kurzgefaßten Lehrbuches der eine oder andere für den Pharmazie- und Medizinstudierenden weniger wichtige Abschnitt, z. B. Hafnium, Zirkonium und Thorium, ferner Beryllium noch weiter gekürzt werden, um so für neuzeitliche Präparate und Darstellungsverfahren noch mehr Raum zu gewinnen.

Wie fast in jedem Buch, so haben sich in der 4. Auflage einige Druckfehler und Textungenauigkeiten nicht vermeiden lassen, die aber den Wert des klar und mit didaktischem Geschick abgefaßten Werkes nicht mindern. Man kann die 4. Auflage des *Rosenmund-Vogt*schen Buches den Studierenden der Pharmazie und Medizin als Einführung in die pharmazeutische und medizinische Chemie nur empfehlen.

K. Winterfeld (Bonn)

Optical Crystallography. With Particular Reference to the Use and Theory of the Polarizing Microscope (Optische Kristallographie mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung und Theorie des Polarisationsmikroskops). Von *E. E. Wahlstrom*-Boulder/Colo. 3. Auflage. X, 356 Seiten mit 260 Abbildungen (London 1960, John Wiley & Sons). Preis: geb. 68 s.

Das aus der Praxis erwachsene Lehrbuch hat seine Brauchbarkeit durch sein 3. Erscheinen in 17 Jahren wohl bewiesen und ist dabei trotz vieler Neuerungen in Wort und Bild – unter anderm das umfangreiche Kapitel über stereographische und Universaldrehtischmethoden – nicht wesentlich angeschwollen. Das Hauptanliegen, die grundlegenden Prinzipien des Gegenstandes in leichtverständlicher Form und reichlicher Illustrierung vorzutragen, erfüllt das Buch auch bei diesem dritten Wege

zum Benutzer. In den einleitenden Kapiteln werden Wesen der Kristallographie und des Lichtes, die Optik isotroper Substanzen, sowie Bau und Gebrauch des Polarisationsmikroskopes abgehandelt. Ein weiteres Kapitel über Meßverfahren der Lichtbrechung vom kristallographischen Standpunkte leitet über zu Kapiteln über anisotrope Kristalle, die allerdings durch solche über Polarisation des Lichtes, optische Zusatzgeräte für Messungen der Anisotropie und eine Übersicht zur mikroskopischen Untersuchung nicht-opaker Stoffe unterbrochen werden. Die noch verbleibenden der 17 in sich meist gut abgeschlossenen, wenn auch im Umfang untereinander weniger gut ausgelasteten Kapitel befassen sich mit ein- und zweiachsigen Kristallen, von denen jeweils die Indicatrix, das Verhalten im konvergenten polarisierten Lichte, die Erfassung des positiven oder negativen Charakters und die Dispersion behandelt werden. Gleich anderen Lehrbüchern desselben Gegenstandes ist das Lehrbuch auch für Kolloidiker zur sachgemäßen Orientierung nützlich. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Imperfections in Crystals (Kristallbaufehler). Von *H. G. van Bueren*-Eindhoven. XVIII, 676 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und einigen Tabellen (Amsterdam 1960, North-Holland Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 55.—.

Nur selten baut die Natur ihre Bauelemente in klassisch korrekter Weise auf. Einem gedachten Idealkristall gegenüber sind fast alle natürlichen oder künstlichen Kristalle mit Baufehlern behaftet, die zwar die Kapitel Kristallchemie und Kristallphysik ungeheuer komplizieren, ohne die aber eine Reihe von Eigenschaften nicht existieren würden, auf die unser technischer Fortschritt aufgebaut ist. Mit dem Idealkristall und seinen möglichen Baufehlern (Punktlagefehler, Leerstellen, Verschiebungen und Gitterstörungen durch Verunreinigungen) beschäftigt sich zunächst rein theoretisch Teil I (122 Seiten) des vorliegenden Buches. In Teil II (387 S.) werden die Baufehler von Metallen behandelt, vor allem in Hinblick auf ihren Einfluß auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften (plastische Verformung, Kriechen, Härte, Bruch, Alterung), auf Kristallwachstum, Rekristallisation, Phasenumwandlung, Diffusion usw. Teil III (150 S.) behandelt die Baufehler und ihre Konsequenzen bei nichtmetallischen Kristallen (Halbleiter, optische Eigenschaften, plastische Deformation, Diffusion). Auffällig stehen dabei die Kristalle vom Diamant-Typ (Si, Ge) im Vordergrund; im übrigen finden die Alkali- und Ag-Halogenide ausreichende Erwähnung. Man vermißt jedoch ein tieferes Eingehen auf die Baufehler der SiO_2-Modifikationen, der Tonminerale und der Luminezenzstoffe. Erschwerend bei der Benutzung des Buches als Nachschlagewerk ist das Fehlen eines Substanzregisters. Indessen liegt es in der Konzeption des Buches, mehr auf Vorgänge, Vorstellungen und auf theoretische Beziehungen einzugehen als auf Einzeltatsachen. Dies ist ausgezeichnet gelungen, und in dieser Hinsicht erhält man beim Durcharbeiten des Buches einen geschlossenen und in theoretischer Beziehung vollständigen Überblick über die als Baufehler bezeichneten Diskontinuitäten des Kristallaufbaues und ihrer Auswirkungen. Die Literatur (etwa 1000 Zitate sind angeführt) ist bis 1958 berücksichtigt. Das Buch dürfte vor allem Kristallographen, Chemiker, Physiker und Elektroingenieure interessieren. Die Ausstattung ist ausgezeichnet. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Electrolytic Conductance (Elektrisches Leitvermögen). Von *R. M. Fuoss*-New Haven und *F. Accascine*-Rom. VII, 279 Seiten mit 26 Abbildungen und 8 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 8.—.

Der Inhalt des vorliegenden Buches deckt sich nicht ganz mit seinem Titel, insofern als sich die Behandlung auf verdünnte Lösungen von Elektrolyten und deren Leitfähigkeit für schwache stationäre Felder beschränkt: Elektrolytische Leitung von Salzschmelzen, das Verhalten von Elektrolytlösungen in Wechselfeldern (d. h. die Dispersion der Leitfähigkeit) und das Verhalten bei starken Feldern („*Wien*-Effekt") werden nicht behandelt. Es wird ferner die Theorie nur für Lösungen binärer symmetrischer Elektrolyte entwickelt, da für andere Elektrolyttypen die Näherungsverfahren nicht in der Weise weitgehend durchführbar sind wie für jene.

Im einleitenden Kapitel werden nach einer kurzen historischen Übersicht die elektrostatischen, hydrodynamischen sowie mathematischen Grundlagen (Vektor- und Tensoralgebra und Analysis), einiges über Differentialgleichungen sowie über Statistik und Thermodynamik wiedergegeben, soweit es für die Durchführung der Theorie notwendig ist. Es wird dann – unter den angegebenen Beschränkungen – die Theorie in allen Einzelheiten entwickelt, wobei auch die zum Teil recht komplizierten höheren Näherungen für Relaxations- und elektrophoretischen Effekt berechnet werden. Diese Näherungen gelten für ein-einwertige Elektrolyte bis zu Konzentrationen von etwa 0,02 molar. In einer Einzelheit hat der Rezensent hier eine Bemerkung zu machen: es erscheint nicht gerechtfertigt, demjenigen Anteil in der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit, der von der durch die Anwesenheit der Ionen in der Lösung bedingten Änderung der inneren Reibung herrührt, unter Anwendung der *Einstein*schen Theorie für eine solche Änderung Rechnung zu tragen. Nach dieser bedingt die Anwesenheit suspendierter Kugeln in einer Kontinuumsflüssigkeit eine relative Vermehrung des Koeffizienten der inneren Reibung, die gleich dem $^5/_2$fachen des von jenen Kugeln eingenommenen relativen Volumens ist. Die Messungen der inneren Reibung von Elektrolytlösungen zeigen indessen, daß die durch die Ionen bewirkte Änderung der inneren Reibung verschiedene Ursachen hat, weitgehend individuell ist und daß diese unter Umständen auch eine Verminderung bedingen können (z. B. bei KCl, KJ). Die *Einstein*sche Formel trifft, wie das Experiment zeigt, nur für sehr große Ionen angenähert zu.

In den drei letzten Kapiteln wird der Einfluß der Ionenassoziationen auf die Leitfähigkeit untersucht.

Das Buch ist nicht immer leicht zu lesen. Bei den teilweise recht komplizierten Formeln trägt hierzu die Schreibweise, alle Brüche, Differentialquotienten und Produkte von Brüchen, durch Klammern getrennt, in *eine* Reihe zu setzen, nicht wenig bei. Die Einführung in die Dyadenrechnung, wie sie im Kapitel über die Hydrodynamik gebracht wird, dürfte für einen Leser, der diese noch nicht kennt, schwer verständlich sein. Auch finden sich hier einige Ungenauigkeiten, so S. 44 oben und S. 46 die Angabe, daß die Diagonalglieder einer symmetrischen Matrix invariant gegen eine Drehung der Achsen seien. Die Beziehung [41] S. 50 gilt nicht allgemein; Formel [46] ebenda ist unrichtig. Die Wiedergabe der Ableitung der *Ein-*

*stein*schen Formel für die Viskositätsänderung durch suspendierte Teilchen erscheint ziemlich unverständlich. – Alles in allem gibt das Buch eine vollständige Darstellung des eingangs gekennzeichneten Themas. *E. Hückel* (Marburg/L.)

The Chemistry of Lignin. Supplement Volume. (Die Chemie des Lignins, Ergänzungsband). Von *F. E. Brauns* und *D. A. Brauns-Osaka* und Corvallis, Ore. X, 804 Seiten mit zahlreichen Abbildungen, Tabellen und Schemata (New York 1960, Academic Press, Inc.). Preis: geb. $ 18.—.

Das Buch stellt eine Ergänzung dar zu dem von dem erstgenannten der beiden Verfasser im Jahre 1952 bei Academic Press New York erschienenen Buch gleichen Namens. Daß der Verfasser einer der besten Experten für Lignin ist („*Brauns*-Lignin" ist ja eine in den Gebrauch der Fachsprache übergegangene Bezeichnung für einen bestimmten noch nahezu nativen Ligninanteil), braucht nicht erst betont zu werden. Die beiden Verfasser legen das Produkt einer langjährigen Arbeit vor, welche das Ziel hatte, die in den Jahren 1949–1958 erschienene Fachliteratur zu sichten und übersichtlich darzustellen. Dieses Ziel ist offenbar in vollem Umfang erreicht worden.

Obwohl das Buch nur als Ergänzungswerk gedacht ist und die Verfasser im Vorwort betonen, daß sie, um Wiederholungen zu vermeiden, häufig auf das Hauptwerk verweisen, stellt das Werk ein geschlossenes Ganzes dar. Das Buch wird sicher nicht nur den speziellen Lignin-Fachwissenschaftler, den vor allem die Kapitel über die Ligninstruktur und Isolierung des Lignins angehen, sowie den Holzwissenschaftler interessieren, sondern darüber hinaus auch den Fachmann der technischen Nachbargebiete, insbesondere der Zellstoffherstellung und Zellstoffverarbeitung. Das Kapitel über Bestimmung des Lignins (S. 127–172), insbesondere aber die Seiten 147–172 interessieren beispielsweise den Zellstoffhersteller und -verbraucher ganz besonders, da die Bestimmung des Restlignins im Zellstoff von großer praktischer Bedeutung ist.

Weitere für den Cellulose- bzw. für den Zellstoff-Fachmann wichtige Abschnitte sind etwa die Besprechung der Hemmung des Sulfitprozesses durch phenolische Komponenten auf Seite 340–347, ferner die Besprechung der Versuche, Zellstoff mit Hilfe von Salpetersäure zu gewinnen (Seite 309ff.), um nur einige Beispiele zu nennen.

Die Theorien über die Struktur des Lignins sind in einem eigenen Kapitel (Kapitel 24) abgehandelt, das ebenso allgemeinen Interesses sicher ist wie das umfangreiche Kapitel, das sich mit den überaus zahlreichen Farbreaktionen ligninhaltiger Stoffe befaßt.

Den Botaniker wie den Chemiker wird das von *J. T. W. Merewether* verfaßte Kapitel über die Bindung des Lignins in der Pflanze ebenso fesseln wie das folgende Kapitel Nr. 26, das der Biosynthese des Lignins gewidmet ist.

Schließlich befaßt sich noch ein Anhang mit analytischen und präparativen Einzelheiten, mit käuflichen Ligninzubereitungen und mit den vielfältigen Verwendungszwecken, denen man Lignin mit und ohne Erfolg schon zuzuführen versucht hat.

Das Buch ist eines der hervorragendsten Beispiele für eine gründliche Erfassung der in diesem Fall besonders weitverzweigten internationalen Literatur. Neben schwedischen, österreichischen, finnischen, spanischen und indischen Beiträgen sind in ausgedehntem Maße vor allem die sprachlich schwierig zugänglichen japanischen und russischen Beiträge verarbeitet, wobei den Verfassern offenbar ihre besonders engen persönlichen Beziehungen zu japanischen Fachleuten wie auch die Mitwirkung von zahlreichen Instituten und Firmen zugute kamen.

Angesichts des gewaltigen Stoffs, der verarbeitet worden ist, dürfen die wichtigen neuen eigenen Beiträge von *F. E. Brauns* und Mitarbeitern nicht übersehen werden, die in den einzelnen Kapiteln, besonders in denjenigen ihren Niederschlag gefunden haben, die sich mit der Bestimmung, Isolierung, Nitrierung, Sulfonierung, Hydrolyse, dem chemischen und physikalischen Verhalten des Lignins und seiner Bindung in der Pflanze beschäftigen. Umfangreiche Literaturzitate schließen sich jedem Kapitel an. Es wäre nur noch zu wünschen, daß auch eine deutsche Übersetzung dieses ausgezeichneten Buches existierte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ceramic Fabrication Processes (Keramische Fabrikationsprozesse). Herausgegeben von *W. D. Kingery*-Cambridge. XI, 235 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. (London 1961, John Wiley & Sons). Preis: geb. 120 s.

Das vorliegende Buch, herausgegeben von *W. D. Kingery*, faßt die im Juli 1956 am Massachusetts Institute of Technology gehaltenen keramischen Vorträge von 22 bekannten Fachleuten zusammen. Es ist kein Lehrbuch der keramischen Technologie, sondern behandelt die prinzipiellen keramischen Arbeitsprozesse in beachtlich tiefgründigen Einzeldarstellungen. Die erste Auflage erfolgte 1958, der Nachdruck 1960. – Teil I: Gießprozeß (5 Arbeiten über Basenaustausch der Tone, rheologische Eigenschaften, Herstellung der Gießformen, Prüfmethoden, Theorie des Gießprozesses nichttoniger Stoffe). Teil II: Preßvorgang (4 Arbeiten über Packungsdichte, Trocken- und Naßpressung, hydrostatisches Pressen, Vibration pulverförmiger Substanzen). Teil III: Plastische Verformung (4 Arbeiten über das System Ton/Wasser, Teilchenorientierung, Siebung, Strangpressung). Teil IV: Trocknung und Brennen (3 Arbeiten über Verziehen der Gießstücke, Rekristallisation, Sinterung in Gegenwart glasiger Phasen). Teil V: Spezielle Prozesse (4 Arbeiten über Heißpressung, Bindungs- und Klebekräfte, Keimbildung in Gläsern, Cermets). Teil VI: Keramische Mikrostrukturen (2 Arbeiten über den Einfluß der Struktur auf elektrische, magnetische und mechanische Eigenschaften keramischer Körper). – Alle Arbeiten stehen auf einem hohen wissenschaftlichen und technischen Stand und geben einen tieferen Einblick in die konventionellen und neueren keramischen Vorgänge, als man dies aus der keramischen Buchliteratur gewöhnt ist. Man erkennt deutlich das Bemühen, die diesen Vorgängen zugrundeliegenden physikalisch-chemischen und kolloid-chemischen Gesetzmäßigkeiten in verständlicher und klarer Weise darzustellen. Deshalb interessieren diese Aufsätze keineswegs nur den Keramiker: Es sind Arbeiten aus dem Gebiet der angewandten physikalischen und Kolloidchemie allgemein. Ein näheres Eingehen auf die 22 Arbeiten ist im Rahmen einer Buchbesprechung nicht möglich. Den Interessenten der Klebstoffchemie sei jedoch der Aufsatz von *J. F. Wygant* (Teil V) über die Bindungskräfte von Klebern, Kitten und Zementen empfohlen. Das gleiche gilt für die Interessenten

an Cermets (*P. Loewenstein*, Teil V) und an dielektrischen keramischen Körpern (*G. Economos*, Teil VI). Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet, 218 Abbildungen und Kurvenzeichnungen ergänzen die Arbeiten; ein Namen- und Sachregister beschließt das Buch.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Detergents and Emulsifiers ... up to date, 1960 (Reinigungsmittel und Emulgatoren ... heutzutage, 1960). 5. neubearbeitete Ausgabe (Tabellenwerk). 127 Seiten (New York 1960, John W. McCutcheon, Inc.). Preis: brosch. $ 3.50.

Die in diesem Werk enthaltene Liste umfaßt einen wesentlich weiteren Bereich von Produkten, als man nach dem Titel annehmen könnte. Sie enthält außer Wasch-, Reinigungs- und Emulgiermitteln auch Dispergier-, Netz- und Schaummittel, Schauminhibitoren, Korrosionsschutzmittel, Lösungsvermittler, Germizide, Fungizide, Bakterizide sowie eine Reihe von weiteren Mitteln für spezielle textilistische und kosmetische Anwendungszwecke. Eine genaue Abgrenzung des Gebietes fällt schwer. Es werden vorwiegend, aber nicht ausschließlich, Produkte auf Basis grenzflächenaktiver Stoffe aufgeführt.

Die Angaben für die einzelnen Produkte umfassen den Handelsnamen, die Herstellerfirma, die chemische Zusammensetzung, den Hauptanwendungszweck, den physikalischen Zustand, die Konzentration an Aktivsubstanz, die Ionogenität sowie spezielle Anmerkungen zur Anwendung. Als Einleitung zu der Liste werden eine Tabelle und ein Diagramm gebracht, welche die Produktionsziffern in den USA für die letzten Jahre, aufgeschlüsselt nach chemischen Typen der Produkte, darstellen. Wie stark die Zahl der einzelnen Produkte angestiegen ist – und zwar in erheblich höherem Maße als die produzierte Gesamtmenge –, zeigt sich darin, daß die 1949 erschienene 1. Auflage dieses Tabellenwerkes 20 Seiten umfaßte, die vorliegende 5. Auflage hingegen schon 127 Seiten. Den Abschluß bildet ein alphabetisches Register der Firmen, deren Produkte in die Tabelle aufgenommen sind.

Das Werk ist sicher für jeden, der in irgendeiner Weise an Produkten der hier aufgeführten Art interessiert ist, von großem Nutzen.

H. Lange (Düsseldorf)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Beil, W.-Frankfurt/M.: **Grundzüge des gewerblichen Rechtsschutzes und des Erfinderrechts.** 2. Auflage. 50 Seiten (München 1961, Carl Hanser Verlag). Preis: kart. DM 5,80.

Brauwissenschaft, Jahrgang 14, Heft 2, Sonderheft *Fink*. 76 Seiten mit zahlreichen Tabellen (Nürnberg 1961, Verlag Hans Carl). Preis: brosch. DM 5,—.

Broda, E.: **Radioactive Isotopes in Biochemistry.** X, 376 Seiten mit 30 Abbildungen und 12 Tabellen (Amsterdam 1960, Elsevier Publishing Co.). Preis: geb. hfl. 30,—.

Langley, L. L.: **Cell Function.** XIII, 377 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, Reinhold Publishing Corp.). Preis: geb. $ 7.50.

Lee, P. W.-Pennsylvania: **Ceramics.** 210 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. (New York 1961, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. $ 5.95.

Linser, H.-Linz: **Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Band V.** IV, 160 Seiten mit 42 Abbildungen und 9 Tabellen (Wien 1956, Urban & Schwarzenberg). Preis: kart. DM 41,—.

Linser, H.-Linz: **Grundlagen der allgemeinen Vitalchemie in Einzeldarstellungen, Band VI.** VI, 184 Seiten mit 75 Abbildungen und 29 Tabellen (Wien 1959, Urban & Schwarzenberg). Preis: kart. DM 50,—.

Pezold, F.-Berlin-Zehlendorf: **Lipide und Lipoproteide im Blutplasma** – Biochemie, Pathophysiologie, Klinik. XII, 399 Seiten mit 73 Abbildungen und 80 Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1961, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 88,—.

Riley, M. W.: **Plastics Tooling,** 2. Auflage. VII, 216 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1961, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. $ 7.50.

Sienko, M. J. und *R. A. Plane*: **Chemistry,** 2. Auflage. XIII, 623 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1961, McGraw-Hill Publishers). Preis: geb. 58 s.

Simonds, H. R.-Stepney: **Source Book of the New Plastics, Vol. 2.** X, 310 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1961, Reinhold Publishing Corp.). Preis: geb. $ 8.95.

Suits, C. G.-New York: **The Collected Works of Irving Langmuir,** Vol. 4. XXII, 409 Seiten mit 45 Abbildungen und 21 Tabellen (Oxford 1961, Pergamon Press). Preis: geb. £ 5.—.—

Walter, F.-Wetzlar: **Das Mikrotom** – Leitfaden der Präparationstechnik und des Mikrotomschneidens. 46 Seiten mit 56 Abbildungen (Wetzlar 1961, Ernst Leitz, G.m.b.H.). Preis: brosch. DM 4,50.

Wurz, Otto: **Celluloseäther.** Herstellung und Anwendung. 90 Seiten mit 8 Abbildungen (Darmstadt 1960, Eduard Roether Verlag). Preis: geb. DM 18,60.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Wang, F.-S., B. A. Dolgoplosk u. *B. L. Erusalimskiĭ* (Inst. f. Makromolek. Verbind., Leningrad, UdSSR). **Polymerisation von Isopren durch magnesiumorganische Verbindungen.** (Vysokomol. Soed. **2**, 541–545, 1960. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 971–974, 1960.)

Ätherfreie organische Magnesiumverbindungen wie Butylmagnesiumhalogenide, Dibutylmagnesium, Phenylmagnesiumchlorid, Diphenylmagnesium und Mischungen dieser Verbindungen katalysieren bei erhöhter Temperatur die Polymerisation des Isoprens. Dabei wird das Isopren überwiegend in 3,4-Stellung (93–98%) addiert, und das Polymerisat zeigt eine gegenüber cis-1,4-Polyisopren deutlich erhöhte Einfriertemperatur (—10°). Die Art des Halogens und der Alkylreste hat keinen Einfluß auf die Polymerisationsstruktur. Komplexbildner wie Äthyläther und Triäthanolamin verringern dagegen nicht nur die Polymerisationsgeschwindigkeit, sondern auch den Anteil an 3,4-Strukturen.

G. Kemme (Hannover)

b) Physikalische Chemie

Binning, R. C., R. J. Lee, J. F. Jennings u. *E. C. Martin* (American Oil Co., Texas City, Tex., USA). **Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Permeation.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 45–50, 1961.)

Moleküle können durch nichtporöse Filme wandern, wenn sie im Material des Films löslich sind.

Sie folgen dabei den Diffusionsgesetzen, unabhängig davon, welcher Aggregatzustand jenseits des Films herrscht. Daher ist es möglich, bei höherer Temperatur flüssige Gemische auf diese Art und Weise zu trennen und die durch die Membran diffundierenden Komponenten als Dampf wegzuführen. Es wird nun über Versuche berichtet, die bei derartigen Diffusionsmethoden recht beachtliche Querschnittsbelastungen und damit auch gute Durchsätze bei erträglichem Aufwand ermöglichen. Vor allem bei der Trennung azeotroper Flüssigkeitsgemische wurden gute Erfolge erzielt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Bradley, R. S. (Dept. Inorganic & Structural Chem., Univ. Leeds, Großbritannien). **Die Keimbildungsgeschwindigkeit bei hohen Drucken.** (J. Colloid Sci. **15**, 525–530, 1960.)

Die Frage des Druckeinflusses auf die Keimbildungsgeschwindigkeit wird theoretisch bearbeitet. Die Formeln für die Geschwindigkeitsabhängigkeit vom Druck bei der Bildung von flüssigen und festen Keimen aus der Dampfphase und der festen Keime aus der Schmelze werden abgeleitet. Es wird gezeigt, daß der Druckeffekt außerordentlich groß sein kann. Die Keimbildung von Diamant wird besprochen.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Chen, N. H. (Solid Rocket Plant, Aerojet-General Corp., Sacramento, Cal., USA). **Gleichungen für die Flutungsgeschwindigkeit in Füllkörper-Türmen.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 6, 1961.)

Eine vorgegebene experimentelle Kurve für die Beziehungen zwischen den Flutungsbedingungen (Correlating flooding data), in Füllkörpersäulen bei Gas/flüssig-Betrieb wird dargestellt durch eine Gleichung für die Lösung mittels elektronischer Rechenmaschinen. Um die Näherungsrechnung, die in dieser Gleichung impliziert ist, zu eliminieren, wurde die Kurve um ein Geringes abgeändert und durch eine andere Gleichung dargestellt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Dranoff, J. S. u. *L. Lapidus* (Dept. of Chem. Engng., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Ionenaustausch in ternären Systemen.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 71–76, 1961.)

Es wird eine sehr eingehende Studie der Kinetik des Ionenaustausches vorgelegt und außerdem das Verhalten des Systems bei der Fest- und Fließbettanordnung des Austauscherharzes untersucht. Es wird ferner gezeigt, wie die zur Berechnung notwendigen Parameter zu erhalten sind. Die Analyse von Mehrkomponenten-Ionenaustauschersystemen wurde vom quantitativen Gesichtspunkt aus bisher nur wenig beachtet, trotzdem ergeben sich von hier aus wertvolle Anwendungen. Nach einer vorausgehenden Betrachtung der chemischen Gleichgewichte folgt eine Untersuchung des Fließ- und Festbettverhaltens. Im Ergebnis zeigt sich, daß die Austauschreaktion in allen Fällen 2. Ordnung ist. Weiter ergab sich, daß der Austausch einer Lösung, die in Bezug auf die gelösten Ionen ternär ist, an einer Festbett-Austauschersäule über die Gleichungen der Reaktionsgleichgewichte rationell analysiert werden kann.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Mejzler, D., J. Schmorak u. *M. Lewin* (Inst. for Fibres and Forest Products Res., Ministry of Commerce and Industry, Jerusalem, Israel). **Beitrag zur Untersuchung des statistischen Abbaues von Ketten-Polymeren.** (J. Polymer Sci. **46**, 289 bis 302, 1960.)

Eine einheitliche, streng-mathematische Behandlung des statistischen Abbaues von Kettenpolymeren wird gegeben, die 3 grundlegende Ausgangszustände einschließt, nämlich (a) eine endliche Einzelkette, (b) eine Anzahl von Ketten gleicher Länge, und (c) eine Anzahl von Ketten verschiedener Länge. Für die Grenzfälle werden Ausdrücke für den Zahlen- und Gewichtsbruchteil an Ketten mit einem bestimmten Polymerisationsgrad abgeleitet, die theoretisch für einen bestimmten Abbaugrad in allen 3 Fällen erhalten werden können. Eine stochastische Methode wird für die Ableitung des mathematischen Ausdrucks für den Abbaugrad als Zeitfunktion verwendet. Bei der Ableitung wird vorausgesetzt, daß die Wahrscheinlichkeit P für eine bestimmte Bindung, die zur Zeit t noch intakt ist, im Zeitintervall zwischen t und $t + \Delta t$ gespalten zu werden, von der Form $P = \varphi(t)\,\Delta t$ ist, wo $\varphi(t)$ nicht unbedingt konstant sein muß. Anstelle der wohlbekannten Gleichung $\alpha(t) = 1 - \exp\{-kt\}$ wird eine empirische Formel $\alpha(t) = 1 - \exp\{-kt^m\}$ vorgeschlagen; diese Formel enthält den ersteren Fall als Spezialfall (wenn $\varphi(t) = \text{const.}$) und erfüllt die experimentellen Ergebnisse besser bei Untersuchungen über den Abbau von Cellulose und Polystyrol in Lösung.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Montgomery, D. J., A. E. Smith u. *E. H. Wintermute* (Dept. of Physics and Astronomy, Michigan State Univ., East Lansing, Mich., USA). **Elektrostatische Aufladung von Fasern: Einfluß des Faserdurchmessers.** (Text. Res. J. **31**, 25–31, 1961.)

Die Untersuchungen wurden in der Weise durchgeführt, daß man Fasern aus Polyäthylen bzw. Nylon an der anderen Faserart bzw. an Tantal rieb; im Falle der Reibung von Nylon an Tantal war die erzeugte Ladung der Quadratwurzel aus dem Produkt aus Faserdurchmesser und Reibungsdruck proportional. Im Fall der Reibung von Nylon an Polyäthylen spielte dagegen der Faserdurchmesser nahezu keine Rolle, möglicherweise deswegen, weil die effektive Reibfläche, auf die es ankommt, wegen der Plastizität des Polyäthylens weniger gut definiert war.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nagasawa, M. (Dept. of Chem. and Inst. for the Studies of Metals, Univ., Chicago, Ill., USA). **Ausdehnung eines Polyions in Salzlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 300–305, 1961.)

Es ist bekannt, daß die vorliegenden Theorien über die Ausdehnung von Polyionen, wie z. B. jene von *Hermans, Overbeek* u. *Pals*, *Katchalsky* u. *Lifson*, *Flory* u. *Nagasawa* u. *Kagawa*, viel größere Werte für das Volumen von Polyionen voraussagen, als man experimentell findet. Es wird gezeigt, daß der Hauptgrund für diesen Widerspruch die Vernachlässigung des elektrostatischen Effekts des Polyions auf das Gegenion ist, d. h. die Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten des Gegenions. Wird der experimentell bestimmte Aktivitätskoeffizient des Gegenions in diese Theorien eingeführt, so stimmt die berechnete mit der praktisch gefundenen Ausdehnung gut überein. Schließlich wird gezeigt, daß die Einführung des Aktivitätskoeffizienten des Gegenions gleichwertig der Anwendung einer effektiven Ladungsdichte und weiterhin der Einführung des „Site-binding"-Modells ist.

W. Eisenmann (München)

Német, Á. G. (Escher Wyss Ltd., Zürich, Schweiz). **Maximaler Flüssigkeitstransport, Strömung von Gas/Flüssigkeits-Gemischen in vertikalen Rohren.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 151–154, 1961.)

Es werden umfangreiche Berechnungen vorgelegt, in denen das Verhältnis zwischen maximalem Flüssigkeitstransport und Rohrlänge und Durchmesser, sowie zwischen Transportleistung und Materialeigenschaften untersucht wird.

Das spezifische Gewicht eines Gas/Flüssigkeits-Gemisches, das in senkrechten Röhren strömt, nimmt ab, wenn die Menge des eingespeisten Gases zunimmt. Für den gleichen Betrag geförderter Flüssigkeit nehmen dabei auch die Reibungsverluste zu. Für einen gegebenen Druckverlust kann die Flüssigkeitsförderung durch Gaseinblasen nur bis zu einer bestimmten oberen Grenze gesteigert werden. Die experimentellen Zahlen wurden halbempirisch ausgewertet. In langen Rohren hängt demnach der Transport von dem erreichbaren Druckverlust ab, bei kurzen Rohren kommt hierbei noch ein Faktor 3/2 hinzu. Entsprechend wird auch der Einfluß von Rohrdurchmesser und Materialkonstanten diskutiert. Durch die angegebenen Beziehungen kann nunmehr der maximal mögliche Flüssigkeitstransport berechnet werden.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Treybal, R. E. (Dept. of Chem. Engng., New York Univ., New York, N. Y., USA). **Flüssig-Extraktion.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 161–165, 1961.)

In der Forschung über dieses Gebiet nehmen die Versuche an kleinen Laboratoriums-Extraktionssäulen in der letzten Zeit weniger Raum ein gegenüber den Untersuchungen über Flüssig/flüssig-Grenzflächen und Tropfen-Erscheinungen. Die erfolgversprechendsten Versuche liegen auf dem Gebiet der „Grenzflächen-Turbulenz". Hierüber und über genaue, neue Studien an einer Siebplattensäule mit vibrierenden Böden wird zusammenfassend berichtet. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Vaughan, W. E., W. P. Purcell u. *C. P. Smyth* (Frick Chem. Labor., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Absorption von Mikrowellen und Molekularstruktur in Flüssigkeiten. 37. Mitt.: Die Relaxationszeiten von kugelförmigen polaren Molekülen in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 571–574, 1961.)

Es wurden Messungen der Dielektrizitätskonstante und der dielektrischen Verluste an Lösungen von 5 kugelförmigen polaren Molekülen in CCl_4 bei Temperaturen zwischen 20 und 60° und bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 1,25 und 50 cm durchgeführt. Die Messungen der DK wurden bei 577 m ausgeführt, die Brechungsindices wurden unter Verwendung der Natrium-D-Linie gemessen. Die wechselseitigen Viskositäten wurden für 7 polare Verbindungen in CCl_4-Lösung bestimmt. Der Einfluß der Größe des gelösten Stoffes und seiner Steifheit auf die ermittelten Relaxationszeiten wird erörtert. Über Dipolmomente zweier Adamantanhalogenide wird berichtet.

W. Eisenmann (München)

c) Anorganische Chemie

Debye, P. u. *R. V. Naumann* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y.; Dept. of chem., Louisiana Univ., Baton Rouge, La., USA). **Die langsame Trübungszunahme von Natriumsilicatlösungen.** (J. Phys. Chem. **65**, 5–7, 1961.)

Während der Teilchengrößenbestimmung durch Lichtstreuung in Na-Silicatlösung war es notwendig, daß die Trübung sowohl der konzentrierten Vorratslösungen als auch der verdünnten, zur Molekulargewichtsbestimmung verwendeten Lösungen konstant blieb. Während weniger Stunden und Tage wurde keine wesentliche Veränderung in der Trübung festgestellt. Nach längeren Intervallen aber tritt eine erhebliche Trübungszunahme auf. Diese Beobachtung wird hier aufgeklärt. Konzentrierte Natriumsilicatlösungen mit dem SiO_2/Na_2O-Verhältnis 1:4 mit etwa 35% Silicat weisen über Monate bis zu einem Jahr eine ziemlich stabile Trübung auf. Verdünnte Lösungen im gleichen Bereich trüben sich langsam unter einer kleinen, aber wesentlichen p_H-Zunahme. Als Ursache vermutet man eine sehr langsame Polymerisation der Kieselsäure durch Hydrolyse der Silicationen mit OH-Gruppen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die zunehmende Trübung durch die Reaktion mit dem umgebenden Behältermaterial oder durch Kontamination mit CO_2 hervorgerufen wird. Drei ausführliche Tabellen über die Trübungszunahme sind beigefügt. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Debye, P. u. *R. V. Naumann* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y.; Dept. of Chem., Louisiana Univ., Baton Rouge, La., USA). **Die Brechungsindices von Natriumsilicatlösungen.** (J. Phys. Chem. **65**, 8–9, 1961.)

Für Lichtstreuungsuntersuchungen an Natriumsilicatlösungen wurden verschiedene Brechungsindices wiederholt benötigt. Da es sich selten um die gleichen Daten handelte, wurde – um unzählige Messungen zu vermeiden – eine allgemeine Untersuchung angestellt, damit öfters benötigte Werte schon aus Ergebnissen einiger weniger Messungen berechnet werden können. Die Brechungsindices von Natriumsilicatlösungen verschiedener SiO_2/Na_2O-Verhältnisse wurden mit Hilfe eines Differentialrefraktometers gemessen. Eine geeignete Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsinkrements als Funktion des SiO_2/Na_2O-Verhältnisses mit drei Konstanten wird abgeleitet. Zwei der Konstanten wurden experimentell, die dritte theoretisch ermittelt. Diese Gleichung liefert bessere Ergebnisse als eine andere, bei der alle drei Konstanten experimentell bestimmt wurden, und gilt sogar für Oxidverhältnisse zwischen 5,0 und 53,2. Durch diese Gleichung kann der Brechungsindex jeder verdünnten wäßrigen Natriumsilicatlösung mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Debye, P. u. *R. V. Naumann* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y.; Dept. of Chem., Louisiana Univ., Baton Rouge, La., USA). **Untersuchung der Aggregation im angesäuerten Natriumsilicatlösungen durch Lichtstreuung.** (J. Phys. Chem. **65**, 10–12, 1961.)

Greenberg und *Sinclair* haben Lichtstreuungsuntersuchungen der Polymerisation von Silicaten mit dem SiO_2/Na_2O-Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Ammoniumacetat ausgeführt. Hier werden Untersuchungen von verschieden zusammengesetzten Silicaten mit Salzsäure mitgeteilt. Eine empirische Analyse des Teilchenwachstums durch Messung der Trübungszunahme wurde ausgeführt, und dabei wurden teilweise relativ stabile Lösungen mit großen Partikeln erhalten. Die Aggregation und Stabilität größerer Teilchen scheint von der Salzkonzentration abzuhängen, so daß konse-

quenterweise das SiO_2/Na_2O-Verhältnis des Ausgangssilicates die Stabilität des Endproduktes beeinflußt. Eine meßbare p_H-Zunahme begleitet die Aggregation. Eine Verdünnung der stabileren Lösungen hat größere Stabilität zur Folge, während Natriumhydroxidzusatz die Aggregation sofort rückläufig macht. Diese Ergebnisse und die kleine Teilchendichte, die durch Messung der Viskosität ermittelt wurde, zeigen, daß die Teilchen lockere permeable Aggregate sind.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Deshpande, K. B. u. *C. E. Marshall* (Dept. of Soils, Univ. of Missouri, Columbia. Miss., USA). **Vergleich elektrometrischer Messungen an Tonen.** (J. Phys. Chem. **65**, 33–36, 1961.)

In dieser Arbeit wurden drei Typen von Untersuchungen in der Leitfähigkeitszelle ausgeführt: Die Bestimmung der Salzaktivität im Ton/Salz/Wasser-System, die Bestimmung der Kationenaktivität und die Bestimmung der Leitfähigkeit im Bereich niedriger und hoher Frequenzen, kombiniert mit elektrophoretischen Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit von Tonteilchen. Erwünscht war, die Ergebnisse der streng thermodynamischen 1. Methode mit denen der 2., quasithermodynamischen, und der nichtthermodynamischen 3. miteinander vergleichen zu können. Die Versuche wurden an Kalium- und Calcium-Montmorillonit (Wyoming Bentonit) ausgeführt, indem verschiedene Zusätze von Halogensalzen und verschiedene Sättigungsgrade des Tons mit dem Kation eingesetzt wurden. Der Vergleich der Ergebnisse dieser drei Methoden zeigt, daß für die verdünnten Tonsysteme die Bestimmung der Kationenaktivität durch die Potentiale an der Verbindung der KCl-Brücke mit dem kolloiden Ton nicht meßbar beeinflußt wird. Außerdem wurde festgestellt, daß die Kationen im diffusen Teil der Doppelschicht normale Beweglichkeiten besitzen, während diejenigen in der *Stern*-Schicht bei Gleichstrom die Beweglichkeit Null und bei Hochfrequenz die normale Beweglichkeit aufweisen. Chemisch adsorbierte Ionen, die weder Aktivität noch Leitfähigkeit besitzen, sind außerdem auch noch in Kalium- und Calciumsystemen vorhanden. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Greenberg, S. A. (Manville Res. Center, Manville, N. J., USA). **Die Reaktion zwischen Kieselerde und Calciumhydroxidlösungen. 1. Mitt.: Die Kinetik im Temperaturbereich zwischen 30° und 85°.** (J. Phys. Chem. **65**, 12–16, 1961.)

Die heterogene Reaktion wurde verfolgt, indem die Veränderung der $Ca(OH)_2$-Konzentration mit der Zeit durch Messung des elektrischen Widerstandes ermittelt wurde. Die Einflüsse der Konzentration der Kieselerde, des $Ca(OH)_2$, der Temperatur, des Silicattyps und dessen Oberfläche auf den Umsatz der Reaktion wurden untersucht. So konnte festgestellt werden, daß die Lösung der Kieselerde der entscheidend beeinflussende Schritt unter den mehr als sechs anderen Reaktionen des Gesamtprozesses ist. Da aber die Ausbeute dieses Teilprozesses proportional der Silicatoberfläche ist, wird ausschließlich durch diesen Faktor das Maß der Gesamtausbeute bestimmt. Fünf handelsübliche Kieselerden, deren prozentualer SiO_2- und H_2O-Gehalt sowie ihre Oberfläche je Gramm angegeben wird, wurden untersucht.

Der Einfluß der Aggregation kolloider Kieselerden auf die Ausbeute wird ebenfalls ausführlich diskutiert. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Holmquist, S. B. (Edgar C. Bain Labor. for Fundamental Res. U. S. Steel Corp., Monroeville, Pa., USA). **Umwandlung von Quarz in Tridymit.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 82–86, 1961.)

Quarz geht, in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren, bei 1025 ± 25° in direkter Umwandlung in Tridymit über. Beim Erhitzen in Luft bei Gegenwart von Alkalichloriden vermindert sich die Umwandlungstemperatur (812°–902° bei Gegenwart von NaCl bzw. KCl, 1005° bei Gegenwart von LiCl), und es erscheint bei weiterem Erhitzen, oft nachdem sich bereits Tridymit gebildet hat, intermediär Cristobalit. Beim Erhitzen im Vakuum bei Gegenwart von NaCl bildet sich jedoch oberhalb 1050° ausschließlich Cristobalit. Auch Alkalioxide, angewandt als Carbonate (Li) oder Silicate (Na, K), erniedrigen die Umwandlungstemperatur. Es wird geschlossen, daß die Umwandlung Quarz → Tridymit bei Gegenwart von Li_2O oberhalb 1005° streng als Reaktion im festen Zustand anzusehen ist. In Gegenwart fester oder flüssiger Alkalioxide verläuft die Umwandlung dagegen über eine Lösung von Alkalioxid im Gitter. Es werden Phasendiagramme gegeben, aus denen hervorgeht, daß Quarz und Cristobalit die einzigen stabilen SiO_2-Phasen sind, während Tridymit als eine binäre, inkongruent schmelzende metalloxidhaltige Phase betrachtet wird mit einem von den stabilisierenden Oxiden abhängigen Stabilitätsbereich.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Johnson, J. S., K. A. Kraus u. *G. Scatchard* (Oak Ridge National Labor., Chem. Div., Oak Ridge, Tenn., USA). **Die Aktivitätskoeffizienten der Silicowolframsäure; Ultrazentrifugen- und Lichtstreuungsuntersuchungen.** (J. Phys. Chem. **64**, 1867–1873, 1960.)

Die Heteropolysäuren haben in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse erweckt, da sie als Brücke zwischen einfachen Salzen und größeren Molekülen stehen. Besonders die Silicowolframsäure wurde attraktiv, als durch Diffusionsmessungen mit der Ultrazentrifuge festgestellt werden konnte, daß sie im wesentlichen monodispers ist. Aktivitätskoeffizienen einer 0,0004–0,04 m-wäßrigen Lösung wurden gemessen und Übereinstimmung mit der *Debye-Hückel*-Theorie für 1,4-Elektrolyte erreicht. Der Parameter für die Entfernung beträgt bei größter Annäherung 7,6 Å. Ultrazentrifugenversuche mit Natriumsilicowolframatlösung zeigen, daß deren Aktivitätskoeffizienten identisch sind. Trübungserscheinungen, wie sie theoretisch erwartet wurden, werden ausführlich diskutiert. Daten über die Dichte und den Brechungsindex von Lösungen der Silicowolframsäure werden tabellarisch mitgeteilt.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kleppa, O. J. (Inst. for the Study of Metals, Univ., Chicago, Ill., USA). **Ein neues Zwillingskalorimeter für Hochtemperaturreaktionen. Die Mischungswärmen flüssiger Natrium- und Kaliumnitrate.** (J. Phys. Chem. **64**, 1937–1940, 1960.)

Vor einigen Jahren wurde vom gleichen Autor die Entwicklung eines Kalorimeters für Hochtemperaturreaktionen mitgeteilt. Dieses Gerät läßt sich hervorragend für thermochemische Untersuchungen an endothermen Reaktionen benutzen, wenn die Reaktionswärme in relativ *kurzer* Zeit auftritt. Für exotherme Reaktionen und solche, bei denen die Wärme erst innerhalb einiger Minuten

uftritt, war das Gerät ungeeignet. Ein weiterer achteil war die mangelhafte Empfindlichkeit. er kleinste meßbare Wärmeeffekt war in der rößenordnung von etwa 50 cal bei einem Fehler on ± 1%. Die meisten dieser Nachteile konnten h einem neuen Gerät behoben werden, dessen rinzip und Meßergebnisse in vorliegender Arbeit itgeteilt werden. Es ist geeignet für Temperatu- n bis 500° und gestattet den Nachweis von Wärmeeffekten der Größenordnung 0,01 cal. Exakte essungen von mehr als 2 cal sind möglich. Als rste Anwendung wird die Bestimmung der En- halpie flüssiger Nitratmischungen mitgeteilt. Aus iesen Ergebnissen wird eine Beziehung zwischen er integralen molaren Mischungsenthalpie und em Molenbruch des Natriumnitrats abgeleitet. nnerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von twa 1% ist diese Enthalpie zwischen 346 und 450° emperaturunabhängig.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Kopylova, V. D. u. *K. M. Ol'šanova* (Technol. nst. für Fleisch- und Milchwirtschaft, Moskau, dSSR). **Sekundäre Effekte in Niederschlags-hromatogrammen verschiedener Verbindungen.** Kolloidnyj Žurnal **20**, 456–460, 1958.)

Unter Verwendung von radioaktiven Isotopen urde die zeitliche Veränderung von Niederschlags-hromatogrammen von Fe-, Cu-, Co- und Hg-Hydroxiden, -Phosphaten, -Chromaten und ande- en Verbindungen in Abhängigkeit von den experi- entellen Bedingungen (Temp., Konz. des Fäl- ngsmittels und der chromatographierten Lsg.) ntersucht. Es zeigte sich, daß die besonders cha- akteristischen zeitlichen Veränderungen, z. B. das Unscharfwerden von Zonengrenzen, die Verlänge- ung der ursprünglichen Zonen, die Zunahme der Farbintensität und zuweilen auch eine Farbände- ung in den Zonen, im wesentlichen auf Diffusions- ffekte, weiter auch auf teilweises Absinken des Niederschlages und auf das Auftreten verschiedener Redox-Reaktionen zurückzuführen sind. Es ergibt ich weiter, daß Richtung und Geschwindigkeit der ekundären Veränderungen des Chromatogramms on Temp. und Konz. und von der Mikrostruktur es Niederschlages abhängen. *K.-C. Buschbeck*

Levin, E. M., C. R. Robbins u. *J. L. Warring* Nat. Bur. Stand. Washington, D. C., USA). **Unmischbarkeit und das System Lanthanoxid-Boroxid.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 87–91, 1961.)

Mittels optischer und röntgenographischer Me- hoden wird das binäre System La_2O_3/B_2O_3 unter- ucht. Es enthält 3 binäre Verbindungen: (1) $La_2O_3 \cdot 3\,B_2O_3$, kongruent schmelzend bei 1141 ± 5°, 2) $La_2O_3 \cdot B_2O_3$, kongruent schmelzend bei 1660°; ei 1488° findet reversible Umwandlung der Aragonit-Struktur in eine Hochtemperaturform nbekannter Struktur statt, (3) $3\,La_2O_3 \cdot B_2O_3$, in- ongruent schmelzend bei 1386 ± 5° unter Bildung on La_2O_3 und Schmelze. Im System existieren eine festen Lösungen, wohl aber ein Bereich von Unmischbarkeit im flüssigen Zustand zwischen einem B_2O_3 und 21,5 Mol.-% La_2O_3. Dieser experi- entell ermittelte Bereich steht in guter Übereinstimmung mit dem aus den O-Volumina berechne- en Wert von 20,7 Mol.-%. Der gleiche Wert wird rhalten, wenn man der Berechnung des Unmisch- arkeitsbereiches den Brechungsindex des an Kationen-Modifier reichen Glases zu Grunde legt, der n der Formel von *Gladstone* und *Dale* (*E. S. Larsen, H. Berman*, US Geol. Survey Bull. Nr. 848, 1934, 254) nthalten ist. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

O'Connor, T. L. (Ionics Inc., Cambridge, Mass., USA). **Die Geschwindigkeiten der Reaktionen zwischen Polykieselsäuren und Molybdänsäure.** (J. Phys. Chem. **65**, 1–5, 1961.)

Im Anschluß an 1950 veröffentlichte Arbeiten von *Weitz, Franck* und *Schuchard* über die gelben Silico-molybdatkomplexe, die zur colorimetrischen Analyse von SiO_2 geeignet sind, wird in vorliegender Veröffentlichung die Reaktion von Molybdänsäure mit Natriumsilicatlösungen verschiedener Molverhältnisse SiO_2/Na_2O untersucht. Alterungs- und Konzentrationseinflüsse werden außerdem studiert und angenäherte kinetische Gleichungen mitgeteilt. Außerdem wurden die Reaktionen der Polykieselsäuren bekannter chemischer Zusammensetzung – sie wurden aus Chlorsiloxanen hergestellt – erforscht und die Kinetik für den Färbungsgrad mit Molybdänsäure abgeleitet. Nichtcyclische Polykieselsäuren depolymerisierten leicht und entwickelten in weniger als fünf Minuten ihre volle Farbe, während die Silicomolybdatkomplexe aus Natriumsilicatlösungen mit ihren Polykieselsäureanionen hierzu bis zu einige Stunden benötigten. Unter der Annahme, daß der Depolymerisationsgrad umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Anions ist, zeigt $1/k_1$ eine Abhängigkeit vom SiO_2/Na_2O-Verhältnis, die den von *Naumann* und *Debye* aus Lichtstreuungsversuchen geschätzten Molekulargewichten entspricht.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Pundsack, F. L. (Johns-Manville Res. Center, Manville, N. J., USA). **Die Porenstruktur von Chrysotil-Asbest.** (J. Phys. Chem. **65**, 30–33, 1961.)

Die Struktur von Chrysotilasbest wurde in den Brennpunkt der Forschung gestellt, als vor etwa 10 Jahren elektronenmikroskopisch festgestellt wurde, daß dessen Fasern hohle Röhren sind. Frühere Angaben beschrieben den äußeren Faserdurchmesser mit 300–400 Å, den inneren mit 100 bis 200 Å. Später wurde von *Pundsack* festgestellt, daß dieses einfache Röhrenmodell nicht in Übereinstimmung mit dem auffallend kleinen Zwischenraumvolumen natürlich vorkommender Asbestfasern zu bringen ist. Es wurde deshalb vermutet, daß die Fasern in Form von verdrehten lattenförmigen Gebilden oder Bändern vorliegen. Dieser Hypothese widersprechen die an Chrysotil ausgeführten Röntgenstrahlenbeugungen, nach denen der Chrysotil ein zylindrisches Kristallgitter haben müßte. In vorliegender Arbeit wird durch Messung der Porengrößenverteilung an unversehrten natürlichen Asbestfaserbündeln auf deren Morphologie geschlossen. Diesen Untersuchungen dienen die Wasserdampfadsorptions- und Desorptionsisothermen. In den drei hier untersuchten Proben beträgt das Gesamtporenvolumen etwa 4–5% des gesamten Probevolumens. In allen Proben existieren mehr als 80% des Zwischenraumvolumens in Poren von einem Durchschnitt kleiner als 60 Å. Die Asbestfasern scheinen also zylindrisch oder fast zylindrisch zu sein und einen durchschnittlichen äußeren Durchmesser von 200–250 Å zu besitzen, während der innere mittlere Durchmesser nur 20 bis 50 Å beträgt. Der Raum zwischen den Fasern ist unregelmäßig, liegt aber in der gleichen Größenordnung wie die Poren im Faserinneren.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Saburi, O. (Techn. Labor. Murata Manufacturing Comp., Ltd., Nagaoka, Kyoto, Japan). **Halbleitende Körper in der Familie der Bariumtitanate.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 54–63, 1961.)

Es wird eine große Übersicht über die Temperaturen des anomalen spezifischen elektrischen Widerstandes innerhalb des Systemes $BaTiO_3$/Verunreinigungen gegeben. Untersucht wurden die Systeme (Ba, Sr) (Ti, Sn)O_3, (Ba, Pb)TiO_3, Ba(Ti, Zr)O_3, Ba(Ti, Si)O_3 mit Zusätzen von jeweils 0,1% Ce, und das System (Ba, Mg, Ce)TiO_3. Mischkristalle, die in ihrer Zusammensetzung weit abseits von $BaTiO_3$ liegen, zeigen keine Halbleitereigenschaften. Der anomale spezifische elektrische Widerstand steht in Beziehung zu den durch die Beimengungen bedingten Kristallanomalien insofern, als je nach Menge des zugesetzten Oxides dieses sich entweder der Ba- oder der TiO_3-Komponente zuteilt. So treten z. B. kleine Mengen von Mg^{2+} als Ersatz für Ba^{2+} in das Perowskitgitter ein. Größere Mengen dagegen als Ersatz für das Ti-Ion, wobei die Halbleitereigenschaften verschwinden. Valenzausgleichender Zusatz von Ce^{4+} wirkt der Wirkung von Mg^{3+} entgegen. Mischkristalle mit mehr als 2,5 Mol.-% Mg oder 1 Mol.-% Ce sind nicht mehr halbleitend.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Stein, H. N. (Centraal Labor. TNO, Julianalaan 134, Delft, Niederlande). **Der Nullpunkt der Ladung des Tobermorits.** (J. Colloid Sci. **15**, 578–584, 1960.)

Ein Tobermorit vom molaren Verhältnis $CaO:SiO_2 = 1{,}08$ wurde synthetisch nach einer Methode, die in der Arbeit ausführlich beschrieben wird, hergestellt. Dieser synthetische Tobermorit wurde in NaOH-Lösungen dispergiert unter Zusatz verschiedener Mengen von $Ca(OH)_2$, und dann wurde die elektrophoretische Beweglichkeit der Tobermorit-Teilchen in einer Mikroelektrophorese-Apparatur bestimmt. Es wurde festgestellt, daß der Nullpunkt der Ladung bei 4×10^{-3} Ca^{++} erreicht wird und unabhängig von der Konzentration des NaOH (0,001–0,02 N) ist. Bei niedrigeren Konzentrationen von Ca^{++}-Ionen sind die Teilchen negativ und bei höheren Konzentrationen positiv geladen.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

d) Organische Chemie

Arakawa, K. u. *F. M. Bumbus* (Res. Div. of the Cleveland Clinic Found.; Frank E. Bunts Educational Inst., Cleveland, Ohio, USA). **Eine verbesserte Synthese von Isoleucin-Angiotensin-Octapeptid.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 728–732, 1961.)

Es wurde sowohl hohe Ausbeute als auch hohe Reinheit bei der Synthese des Angiotensin-Octapeptids erreicht. Das Produkt war auch pharmakologisch wirksamer als jene, die kürzlich dargestellt wurden. Diese große Zunahme der biologischen Aktivität ist wahrscheinlich auf eine größere optische Reinheit des Peptids zurückzuführen. Die Synthese ging aus von der C-Endgruppe durch Addition von jeweils einer Aminosäure, mit Ausnahme für Valyl-1-Tyrosin. Ein Überschuß der eintretenden Carbobenzoxyaminosäuren bewirkte hohe Ausbeuten. Als C-terminale blockierende Gruppe erwies sich der p-Nitrobenzylester als stabiler gegenüber der HBr-Spaltung als der Benzylester. Trotzdem tritt gelegentlich Spaltung auf, die Schwierigkeiten mit sich bringt, wenn das Hydrobromid des resultierenden Peptids sich schlecht zur Kristallisation bringen läßt.

W. Eisenmann (München)

Fasman, G. D., M. Idelson u. *E. R. Blout* (Labor. of the Children's Cancer Res. Found. und Harvard Medical School, Boston, Mass., USA). **Synthese und Umformung von Poly-ε-carbobenzyloxy-L-lysin und Poly-L-lysin-HCl von hohem Molekulargewicht.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 709 bis 712, 1961.)

Es wurde Poly-ε-carbobenzyloxy-L-lysin mit einem Polymerisationsgrad von über 5000 dargestellt, was einem durchschnittlichen Molekulargewicht von über 1300000 entspricht. Die Entfernung der ε-Carbobenzyloxy-Gruppe zum Poly-L-lysinhydrochlorid gelang unter minimalem Peptidabbau. Der reversible Übergang von der Helixstruktur zum statistischen Knäuel wurde für gelöstes Poly-ε-carbobenzyloxy-L-lysin gezeigt. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Stabilität der Helix-Struktur des gelösten Poly-ε-carbobenzyloxy-L-lysins schwächer ist als jene von Poly-γ-benzyl-L-glutamat.

W. Eisenmann (München)

Hoffmann, F. W., J. W. King u. *H. O. Michel* (Chem. Corps., Chem. Res. Div., Chem. Res. & Developm. Labors., Army Chem. Center, Md., USA). **Organische Phosphorverbindungen. 6. Mitt.: Wirkungen von strukturellen Veränderungen in Systox- und Isosystox-Analogen auf ihre Reaktionen mit Cholinesterase.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 706–708, 1961.)

Eine Anzahl von Systox- und Isosystox-Analogen der allgemeinen Formel

$$RP(S)\,(OR')OCH_2CH_2SC_2H_5$$

bzw.

$$RP(O)\,(OR')SCH_2CH_2SC_2H_5$$

wurden dargestellt. R ist eine Alkylgruppe mit 1 oder 2, R′ mit 2–5 C-Atomen. Die Einwirkung der Veränderung von R′ auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Substanzen mit Aal-Cholinesterase wurde untersucht. *W. Eisenmann* (München)

Khorana, H. G. u. *J. P. Vizsolyi* (Chem. Div. of the Brit. Columbia Res. Council, Vancouver, Canada). **Untersuchungen über Polynucleotide. 8. Mitt.: Versuche über die Polymerisation von Mononucleotiden. Verbesserte Darstellung und Abtrennung von linearen Thymidin-Polynucleotiden. Synthese von entsprechenden Gliedern mit endständigen Desoxycytidinresten.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 675–685, 1961.)

Bei 6tägiger Behandlung einer molaren absoluten Pyridinlösung eines Gemisches von 3′-O-Acetylthymidin-5′-phosphat (25%) und Thymidin-5′-phosphat (75%) mit Dicyclohexylcarbondiimid bei Raumtemperatur erhält man lineare Thymidin-Polynucleotide als Hauptprodukte. Glieder mit bis zu 11 Einheiten in der Kette konnten gereinigt und charakterisiert werden, geringere Mengen an etwas höheren Polynucleotiden waren ebenfalls im Polymerisationsgemisch vorhanden. Die entwickelten Verfahren zur Reinigung umfassen die Chromatographie des Gesamtgemisches an einer DEAE-Cellulose-(Carbonat-)Säule, wobei Triäthylammoniumbicarbonat als Eluent benutzt wurde, und Rechromatographie der Hauptfraktionen unter ähnlichen Bedingungen. Die Polymerisation eines Gemisches von N-3′-O-Diacetyldesoxycytidin-5′-phosphat (25%) und Thymidin-5′-phosphat (75%) ergibt Produkte, aus denen Thymidin-Polynucleotide mit Desoxycytidinresten an einem Ende rein

ivonnen und charakterisiert werden konnten. e entwickelten Verfahren zu ihrer Reinigung um- sen zunächst die Chromatographie an DEAE- llulose-(Carbonat-)Säulen und danach die Re- omatographie der Hauptfraktionen bei sauren -Werten unter Verwendung des Anionenaus- schers in der Chloridform.

W. Eisenmann (München)

Khorana, H. G., A. F. Turner u. *J. P. Vizsolyi* hem. Div. of the Brit. Columbia Res. Council, ncouver, Canada). **Untersuchungen über Poly- cleotide. 9. Mitt.: Versuche über die Polymeri- ion von Mononucleotiden. Bestimmte gut ge- hützte Derivate des Desoxycytidin-5′-phosphats d die Synthese von Desoxycytidin-Polynucleo- en.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 686–698, 1961.)

3′-O-Tetrahydropyranyldesoxycytidin-5′-phos- at (I) wurde in quantitativer Ausbeute durch die rch Säuren katalysierte Reaktion von Dihydro- ran mit Desoxycytidin-5′-phosphat dargestellt. e Acetylierung von I ergab N^6-Acetyl-3′-O- rahydropyranyldesoxycytidin-5′-phosphat, aus m N^6-Acetyldesoxycytidin-5′-phosphat durch lde Behandlung mit Säure und nachfolgende romatographie erhalten wurde. Die Benzoylie- ng von I ergab bei nachfolgender sehr kurzer handlung mit Alkali N^6-Benzoyl-3′-O-tetra- dropyranyldesoxycytidin-5′-phosphat. N^6-Ben- yldesoxycytidin-5′-phosphat wurde durch Ben- ylierung von Desoxycytidin-5′-phosphat mit em Überschuß an Benzoesäureanhydrid oder nzoylchlorid, nachfolgende vorsichtige alkali- he Behandlung und Chromatographie der Pro- kte in hoher Gesamtausbeute dargestellt. Eine queme Methode für die Großdarstellung von -Anisyldesoxycytidin-5′-phosphat, der Substanz, e in den Polymerisationsversuchen verwendet rde, wird ausgehend von Desoxycytidin-5′- osphat beschrieben. Die 6tägige Reaktion einer olaren Pyridinlösung eines Gemisches aus N^6-3′- -Diacetyldesoxycytidin-5′-phosphat (25%) und -Anisyldesoxycytidin-5′-phosphat (75%) mit Di- clohexylcarbondiimid bei Raumtemperatur er- b ein polymeres Gemisch, das an einer DEAE- llulose-(Carbonat-)Säule getrennt wurde, nach- m die schützenden Gruppen durch Behandlung it konz. NH_3 entfernt worden waren. Lineare esoxycytidin-Polynucleotide mit 3′-Hydroxyl- uppen an einem Ende und 5′-Phosphorsäure- onoestergruppen am anderen Ende waren die auptprodukte. Glieder bis zu den Pentanucleo- den wurden durch Rechromatographie an DEAE- llulose-(Chlorid-)Säulen gereinigt. Höhere Glie- r bis zu den Octanucleotiden wurden durch ntfernung der Phosphorsäuremonoester-Endgrup- n durch bakterielle Phosphatase und nach- lgende Papierchromatographie gereinigt. Die Cha- kterisierung von allen linearen synthetischen olynucleotiden, welche spezifisch die C_3'-C_5'- nternucleotidbindungen enthalten, wird beschrie- n. Außerdem wurde die Reinigung und Identi- zierung von verschiedenen anderen bei der Poly- erisation sich bildenden Verbindungen beschrie- n. Diese Substanzen umfassen N-(Desoxycytidin- -phosphoryl)-N,N′-dicyclohexylharnstoff, cycli- hes Desoxycytidin-3′,5′-phosphat und cyclische esoxycytidin-di-, tri- und tetranucleotide, die rch Phosphorylierung der 3′-Hydroxylgruppen einem Ende durch 5′-Phosphorsäuremonoester- uppen am anderen Ende der Kette gebildet wur- n.

W. Eisenmann (München)

Kovarskaya, B. M., L. M. Golubenkova, M. S. Akutin u. *I. I. Levantovskaya.* **Herstellung und Eigenschaften von Blockcopolymeren.** (Vysokomol. Soed. **1**, 1042–1047, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 964–969, 1960.)

Durch mechanische Beanspruchung von Mischungen aus Phenol-Xylol-Formaldehydharz (Novolak) und Butadien-Acrylnitril-Copolymerisat im Kneter entstehen in der Kälte durch Pfropfung neue Heteropolymere, die sich in ihren Eigenschaften von den Homopolymeren und deren Mischungen deutlich unterscheiden. Die Eigenschaften der Heteropolymeren sind vom Verhältnis der Komponenten abhängig. In gleicher Weise, jedoch bei 140°, wurden Pfropfpolymerisate aus Polystyrol und Nitrilkautschuk erhalten. Die Pfropfung wurde durch das thermochemische Verhalten der Produkte, durch das Lösungsverhalten und IR-spektrographisch nachgewiesen.

G. Kemme (Hannover)

Meienhofer, J. u. *V. du Vigneaud* (Dept. of Biochem., Cornell Univ. Medical Coll., New York, N. Y., USA). **Synthese eines Lysinvasopressin-Derivates mit einem Methylsubstituenten am Iminostickstoff der Peptidbindung zwischen Lysin und Glycinamid (9-Sarcosinlysinvasopressin).** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 142–145, 1961.)

Ein Analogon des Lysinvasopressins wurde dargestellt, in dem der Glycinamidrest in der Seitenkette durch einen Sarcosinrest ersetzt ist. Das geschützte intermediäre Nonapeptid, das mit Na in flüssigem NH_3 reduziert und dann zum 9-Sarcosinlysinvasopressin äeriert wurde, wurde durch Kupplung der entsprechend geschützten Pentapeptid- und Tetrapeptidderivate unter Anwendung von Dicyclohexylcarbondiimid dargestellt. Zur Synthese des geschützten Tetrapeptids, das zur Darstellung des intermediären Nonapeptids diente, wurde die Nitrophenylester-Methode angewandt. Im Gegensatz zu den 290 Einheiten pro mg pressorische Aktivität des Lysinvasopressins besaß das 9-Sarcosinlysinvasopressin nur 0,4–0,5 Einheiten pressorische Aktivität pro mg. Darüber hinaus zeigte das 9-Sarcosin-Analogon weniger als 0,01 Einheiten pro mg Depressor-Aktivität und keine nachweisbare Uterus-kontrahierende Aktivität bei Ratten. So scheint es, daß diese pharmakologischen Wirkungen des Lysinvasopressins, durch die Substitution des Wasserstoffs der Iminogruppe der endständigen Peptidbindung in der Seitenkette dieses Hormons durch eine Methylgruppe, deutlich herabgesetzt oder völlig ausgeschaltet wurden. *W. Eisenmann* (München)

Miller, W. G. (Gibbs Chem. Labor. of Harvard Univ.; School of Chem., Univ. of Minnesota, Minn., USA). **Abbau der Poly-α.L-glutaminsäure. 1. Mitt.: Abbau der PGA von hohem Molekulargewicht durch Papain.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 259–265, 1961.)

Es wird gezeigt, daß langkettige Poly-α-L-glutaminsäure unter geeigneten Bedingungen ein ausgezeichnetes Substrat für Papain ist. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist außerordentlich vom p_H-Wert abhängig und im Gebiet des Übergangs von der Helix- zur Knäuel-Struktur wechselt sie schneller, als sich die Wasserstoffionenkonzentration ändert. Die chromatographische Analyse zeigt, daß das Enzym die Bindungen wahllos angreift, ausgenommen in der Nähe der Kettenenden. Die Deutung dieser Angaben scheint sich weitgehend

mit der Annahme zu decken, daß die Enzymhydrolyse fast ausschließlich an den Helix-Knäuel-Verbindungen des Polypeptids angreift. Die Bedeutung der elektrostatischen Ladung in ihrer Beeinflussung des Enzymangriffs konnte nicht eindeutig geklärt werden. *W. Eisenmann* (München)

Moffatt, J. G. u. *H. G. Khorana* (Chem. Div. of the Brit. Columbia Res. Council, Vancouver, Canada). **Nucleosid-Polyphosphate. 10. Mitt.: Die Synthese und einige Reaktionen von Nucleosid-5′-phosphormorpholidaten und von verwandten Substanzen. Verbesserte Darstellungsmethoden für Nucleosid-5′-polyphosphate.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 649–659, 1961.)

In einer Untersuchung über die Reaktionsfähigkeit von Nucleosid-5′-phosphoramidaten, die sich von verschiedenen Aminen ableiten, wurden Adenosin-5′-phosphor-p-anisidat (I), Adenosin-5′-phosphormorpholidat (II) und Adenosin-5′-phosphorpiperidat (III) nach der allgemeinen Methode aus Adenosin-5′-phosphat mit Dicyclohexylcarbondiimid und den entsprechenden Aminen dargestellt. Eine Nebenreaktion hierbei ist die direkte Anlagerung des Amins an das Carbondiimid zu einem trisubstituierten Guanidin. Diese Guanidine, deren Bildungsgeschwindigkeit eine Funktion der Basizität des jeweiligen Amins ist, störten die Bildung der Phosphoramidate. Es werden sowohl Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit verschiedener Phosphoramidate bei ihrer Reaktion zu Pyrophosphaten, als auch über ihre Hydrolysegeschwindigkeiten im sauren Gebiet durchgeführt. Die Ordnung der Reaktionsfähigkeit ist I < II < III. Die Nucleosid-5′-phosphormorpholidate (II) repräsentieren die beste Lösung zwischen Leichtigkeit der Darstellung und Zweckmäßigkeit für die Pyrophosphatsynthese; auch wurde eine allgemeine Methode für ihre Darstellung gefunden, wobei nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Bei Anwendung der Phosphormorpholidate ergeben sich bessere Darstellungsverfahren für die Ribonucleosid-5′-diphosphate. Die Reaktion von II mit dem Trialkylammoniumsalz des anorganischen Pyrophosphats wurde untersucht. Während anfangs das Adenosin-5′-triphosphat das Hauptprodukt ist, wird es mit zunehmender Reaktionszeit weniger, und zuletzt ist das Adenosin-5′-diphosphat das Hauptprodukt. Jedoch wurde noch nach 2stündiger Reaktionsdauer eine Ausbeute von 43% an reinem Adenosin-5′-triphosphat erhalten. Außerdem wird über einige andere Reaktionen von II berichtet, so über die Bildung von $P^1.P^2$-Diadenosin-5′-P^1-4-morpholinpyrophosphat und die Darstellung von Methyladenosin-5′-phosphat beim Umsatz mit Methylalkohol bei saurer Katalyse.
W. Eisenmann (München)

Roseman, S., J. J. Distler, J. G. Moffatt u. *H. G. Khorana* (Rackham Arthritis Res. and Dept. of Biolog. Chem. of the Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA; Chem. Div. of the British Columbia Res. Council, Vancouver, Canada). **Nucleosid-Polyphosphate. 11. Mitt.: Eine verbesserte allgemeine Methode zur Darstellung von Nucleotid-Coenzymen. Synthesen von Uridin-5′-, Cytidin-5′- und Guanosin-5′-diphosphat-Derivaten.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 659–663, 1961.)

Es wird eine allgemeine Methode zur Darstellung einer Anzahl von Nucleotid-Coenzymen und verwandter Substanzen beschrieben. Sie besteht aus der Reaktion von Ribonucleosid-5′-phosphormorpholidaten mit einem sekundären Phosphorsäuremonoester in absolutem Pyridin bei Raumtemperatur. Die Methode wurde angewandt zur Synthese von Uridindiphosphatglucose, Uridindiphosphatgalactose, Uridindiphosphat-N-acetylglucosamin, Uridindiphosphatglucuronsäure, Cytidindiphosphatglycerol und Guanosindiphosphatmannose. Die Ausbeuten an Nucleotiden waren stets befriedigend und schwankten zwischen 65% und 70%. *W. Eisenmann* (München)

Moffatt, J. G. u. *H. G. Khorana* (Chem. Div. of the Brit. Columbia Res. Council, Vancouver, Canada). **Nucleosid-Polyphosphate. 12. Mitt.: Die Totalsynthese des Coenzyms A.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 663–675, 1961.)

Es wird ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von D-Pantethein-4′-phosphat durch direkte Phosphorylierung von D-Pantethein beschrieben. DL-Pantethein-4′-phosphat wurde durch Modifizierung eines kürzlich von *Baddiley* und *Thain* entwickelten synthetischen Verfahrens über 2′-O.S-Dibenzyl-DL-pantethein dargestellt. Bei Versuchen, auf verschiedenen Wegen zum optisch-aktiven D-Pantethein-4′-phosphat zu gelangen, wurden einige neue Derivate der Pantothensäure und von verwandten Substanzen dargestellt. Die Reaktion von Pantethein-4′-phosphat mit Adenosin-5′-phosphormorpholidat in absolutem Pyridin bei Raumtemperatur ergab in 63%iger Ausbeute 3′-Desphosphorcoenzym A, das die Hälfte des racemischen Pantetheins enthielt. Das Zwischenprodukt, das zur Synthese des Coenzyms A führte, war cyclisches Adenosin-2′.3′-phosphat-5′-phosphormorpholidat (I), das in 91–98%iger Ausbeute durch die Reaktion von Adenosin-2′-(3′).5′-diphosphat mit Dicyclohexylcarbondiimid und Morpholin erhalten wurde. Die Reaktion von I mit D-Pantethein-4′-phosphat und nachfolgender saurer Behandlung und Reduktion mit 2 Mercaptoäthanol ergab ein Gemisch von Coenzym A und Isocoenzym A in 65%iger Ausbeute. Rechromatographie des Gemisches an einer Ecteola-Cellulose-Säule ergab reines Coenzym A, das in seinen chemischen und enzymatischen Eigenschaften mit der natürlich vorkommenden Verbindung identisch war. Die chromatographische Reinigung von handelsüblichem Coenzym A wird beschrieben.
W. Eisenmann (München)

Rinehart, K. L. jr., *S. I. Goldberg, C. L. Tarimu* u. *T. P. Culbertson* (Noyes Chem. Labor., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Cyclopropenverschiebung bei der Polymerisation von Sterculinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 225–231, 1961.)

Es wird gezeigt, daß die Polymerisation und Acetolyse der Sterculinsäure über die Öffnung des Cyclopropenringes durch Carboxylatbildung erfolgt und 4 isomere Produkte liefert, die durch oxydativen Abbau identifiziert werden konnten.
W. Eisenmann (München)

Schmir, G. L. u. *L. A. Cohen* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, National Insts. of Health, Public Health Service, U.S. Dept. of Health, Education, and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Oxydative Spaltung von Tyrosyl-Peptid-Bindungen. 2. Mitt.: Wirkungen von Veränderung in Struktur und p_H-Wert.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 723–728, 1961.)

Bei der oxydativen Spaltung von Tyrosyl-Peptid-Bindungen durch N-Bromsuccinimid wer-

die höchsten Ausbeuten in wäßriger Essigsäure r verdünnten Mineralsäuren erzielt. Die Spalg läßt sich leicht mit einer Anzahl N-acetylierter rosyl-Peptide durchführen. Reihenuntersuchunzeigten die selektive Spaltung einer Tryptophyltid-Bindung in Gegenwart eines Tyrosyltids. Wiewohl Schwefel- und Imidazol-Gruppen N-Bromsuccinimid schnell reagieren, kann die altung von Tyrosyl-Peptid-Bindungen in ihrer genwart durch Anwendung eines Überschusses Reagenzes erreicht werden. Ebenfalls wurde Spaltung der Tyrosyl-Peptid-Bindung des pertensins gezeigt.

W. Eisenmann (München)

Wotiz, J. H., R. F. Adams u. *C. G. Parsons* iamond Alkali Co. Res. Dept., Painesville, Ohio, SA). **Eine neue Synthese von Polyacetylenen.** (J. ner. Chem. Soc. **83**, 373–376, 1961.)

Neue nichtkonjugierte, lineare und cyclische lyacetylene wurden auf einfache Weise durch Reaktion von $\alpha.\omega$-Dihalogeniden mit Mihungen aus Mono- und Dinatriumacetylenen rgestellt. Einige physikalische und thermische genschaften werden beschrieben.

W. Eisenmann (München)

e) Mineralogie und Kristallographie

Beck, P. A. (Dept. of Mining Metallurg. Engng., niv. of Illinois, Urbana, USA). **Die Bewegung von oßwinkelkorngrenzen bei der Rekristallisation.** . Metallkde. **52**, 13–19, 1961.)

Zusammenfassend wird über die derzeitigen enntnisse zur Bewegung von Großwinkelkorngenzen bei der Rekristallisation berichtet. Die irkung der Oberflächenspannung, Grenzflächenannung und Linienspannung der Versetzungen s treibender Kraft wird diskutiert. Zur Frage der orngrenzenbeweglichkeit wird auf den Einfluß r Temperatur, von gelösten Fremdatomen und spergierten Einschlüssen sowie auf die Effekte r Probendicke, Gitterorientierung und Kornientierung eingegangen.

F. Peters (Hagen/W.)

Burgers, W. G. (Lab. voor fysische scheikunde, echnische Hogeschool, Delft, Niederlande). **Proesse der Keimbildung bei der Rekristallisation.** . Metallkde. **52**, 19–26, 1961.)

Ausgehend von den Kenntnissen der früheren ahre wird der neueste Stand der Vorstellungen ber Keimbildung und Rekristallisation in folgenen Abschnitten beschrieben:

Keimbildung nach *P. Becker*, Gitterblock-Auffassung, verformtes Gefüge, Polygonisationsauffassung der Keimbildung, Texturausbildung, marensitische Auffassung der Keimbildung, Geometrie der (111)–(112)-Schiebung, *Rowland*-Transformation, sekundäre Rekristallisation und „stiulierte" Zwillingskristalle.

F. Peters (Hagen/W.)

Caldwell, H. B. (Swenson Evaporator Co., ew York, N. Y., USA). **Moderne Wege der Krillisation.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 115–118, 961.)

Es wird über die Möglichkeiten berichtet, die ch bieten, um Kristalle von wirtschaftlich tragarer Größe zu erhalten. Hierzu muß man einmal e extrem kleinen Kristalle in Form einer Umlauf-Maische laufend entfernen, zweitens eine langsame Bewegung der Kristalle in einer übersättigten Lösung gewährleisten und drittens eine möglichst hohe Maische-Dichte aufrechterhalten. Nach einer kurzen Darstellung der Theorie der Kristallisation wird ein Beispiel eines modernen Kristallisators beschrieben und auf die entsprechenden Betriebsgrößen, vor allem die Verweilzeit eingegangen. Ein letzter Abschnitt behandelt die möglichen Schwierigkeiten, wie Ablagerungen bzw. Krustenbildung und Korrosion.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Dehlinger, U. (Max Planck-Inst. f. Metallforschg. u. Inst. f. theor. u. angew. Phys. d. TH, Stuttgart). **Zur Theorie der Rekristallisation.** (Z. Metallkde.) **52**, 44–48, 1961.)

Präformierte Keime der Rekristallisation sind infolge Inhomogenitäten der Verformung entstanden, weniger verformte Gitterbezirke sind umgeben von Versetzungswolken, die so umfangreich sind, daß sie beim Zusammenschluß Großwinkelkorngrenzen ergeben. Die infolge ihrer Orientierung in der Verformungstextur stabilsten Bezirke werden sich am schnellsten zu wachstumsfähigen Keimen ausbilden und dann auch am schnellsten wachsen. Daher ist bei der Keimbildung eine ähnliche Orientierungsauswahl wie beim Wachstum zu erwarten.

F. Peters (Hagen/W.)

Lücke, K. (Inst. f. Allg. Metallkde. u. Metallphys. d. Rhein.-Westf. Techn. Hochsch. Aachen), **Korngrenzenstruktur und Rekristallisation.** (Z. Metallkde. **52**, 1–12, 1961.)

Die theoretischen Vorstellungen über den Aufbau der Klein- und Großwinkelkorngrenzen und die wichtigsten experimentellen Untersuchungen der Eigenschaften der Großwinkelkorngrenzen, insbes. der Korngrenzenplastizität, Korngrenzenenergie und Korngrenzendiffusion, werden beschrieben. Die Diskussion entsprechender Messungen ergibt, daß anscheinend das Inselmodell der Großwinkelkorngrenze dem Modell der unterkühlten Schmelze vorzuziehen ist. Weiterhin wird die Anwendung der heutigen Kenntnisse der Korngrenzenstruktur auf den Mechanismus der Korngrenzenbewegung erörtert. Hierbei wird insbesondere die Bedeutung der Korngrenzendiffusion der Leerstellenkonzentration und der Fremdatomkonzentration in der Korngrenze für die Korngrenzenbeweglichkeit beschrieben.

F. Peters (Hagen/W.)

Mackenzie, J. D. u. *W. F. Claussen* (Res. Labor. General Electric Comp., Schenectady, N. Y., USA). **Kristallisation und Phasenbeziehungen von B_2O_3 bei hohen Drucken.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 79 bis 81, 1961.)

Verff. beschreiben die Darstellung von α-B_2O_3 (hexagonal, $d = 2{,}46$) und β-B_2O_3 (monoklin, $d = 2{,}95$) aus glasigem B_2O_3 mit 0,1% H_2O bei 40000 at und 600°. Die β-Form wurde in Kristallgröße von 0,3 mm erhalten. Gitterdimensionen der β-Form: $a = 4{,}52$, $b = 4{,}14$, $c = 4{,}64$ Å, $\beta = 120°$ 25′. Die Phasenbeziehungen werden erörtert, ein Phasendiagramm (Temp./Druck) wird angegeben. Die Umwandlungsfolge verläuft nach B_2O_3-Glas → α-B_2O_3 → β-B_2O_3 → Schmelze. Der Schmelzpunkt von α-B_2O_3 liegt zwischen 455° und 475°, der der β-Form oberhalb 520°. Obgleich die β-Form bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck thermodynamisch als metastabil anzusehen ist, ist sie überraschenderweise auch nach längerem Er-

hitzen beständig. Entgegen den Angaben von *F. Dachille* und *R. Roy* (J. Amer. ceram. Soc. **42**, 78, 1959) wird die β-Form von H_2O und von verdünnter HF nur schwer angegriffen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Nielsen, A. E. (Universitets fysisk-kemiske institute, Købnhavn, Dänemark.) **Untersuchung des Wachstums bewegter kugelförmiger Teilchen durch Diffusion. Die Kinetik des Kristallwachstums in Kaliumperchloratfällungen.** (J. Phys. Chem. **65**, 46–49, 1961.)

Es wurde festgestellt, daß Kaliumperchloratkristalle, die aus wäßriger Lösung gefällt werden, mit größerer Geschwindigkeit wachsen, als dies für reine Diffusionsbetrachtungen berechnet wurde. Dieser Effekt scheint auf einer Konvektionsströmung in der Umgebung des fallenden Teilchens zu beruhen, die die Konzentration in unmittelbarer Kristallnähe stärker erhöht als die Diffusion allein. In einer übersättigten Lösung von Kaliumchlorid und Natriumperchlorat wurde unter dauerndem Rühren die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Partikelgröße nach abgelaufenem Experiment wurde durch Sedimentation in einer Mischung von Glycerin und $KClO_4$-gesättigtem Wasser bestimmt. Außerdem wurde das Gewicht des Sediments bestimmt und aus der Beziehung zwischen Gewicht und Zeit die Gewichtsverteilungskurve durch Differentiation nach *Odén* ermittelt. Da die Kristalle ziemlich kompakt sind, kann man sie ohne größeren Fehler rechnerisch als kugelförmig behandeln. Das Kleinwachstum setzt zunächst – vielleicht auf Grund der unvollständigen Mischung – im Experiment später ein als theoretisch berechnet wurde; sobald aber die Kristallkeime eine gewisse, noch sehr kleine Größe erreicht haben, wachsen sie genau nach der hier entwickelten Theorie. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Schoen, H. H. u. *J. van den Bogaerde* (Radiation Applications Inc., New York, N. Y.; American Cyanamid Co., Stamford, Conn., USA). **Kristallisation.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 155–158, 1961.)

Es wird ein Überblick über die derzeit üblichen Kristallisatoren in Bezug auf theoretische Grundlage, technische Ausrüstung und industrielle Anwendung gegeben. Ferner werden die üblichen Verunreinigungen spezieller Kristalle und die daraus zu ziehenden Konsequenzen diskutiert.

E. Best (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Brill, A. S. u. *R. J. P. Williams* (Univ. of Oxford, Großbritannien). **Primäre Verbindungen von Katalase und Peroxydase.** (Biochem. J. **78**, 253–262, 1961.)

Die spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der primären Verbindungen zwischen Äthylhydroperoxyd und Bakterienkatalase (Compound I) wurden untersucht. Das gefundene Absorptionsspektrum unterscheidet sich von den bisher beschriebenen. Es weist ein sehr schwaches *Sorel*-Band auf, ein Band bei ca. 360 mμ und zwei Banden bei ca. 580 mμ und 660 mμ. Das Spektrum ähnelt keinem bekannten Eisen-Porphyrinkomplex. Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften ziehen die Verfasser den Schluß, daß Compound-I-Verbindungen ein Gemisch von zwei Stoffen darstellen. Der eine ist ein Eisen-Porphyrinkomplex, der andere ist ein unter der Einwirkung des Hydroperoxyds entstandenes Produkt, in dem möglicherweise eine Methylenbrücke des Porphyrin gesättigt ist.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Dodgson, K. S. (Univ. of Wales, Cardiff. Großbritannien). **Glycosulfatase: Beobachtungen über die Aktivität von teilweise gereinigten Präparaten gegenüber Sulfatester gewisser Monosaccharide und Steroide.** (Biochem. J. **78**, 324–333, 1961.)

Die Glycosulfatase der Verdauungsorgane von Littorina littorea wurde 20fach gereinigt. Während der Reinigung konnte die Chondroitinase-, β-Glucoronidase- und β-N-Acetylglucosaminidase-Aktivität des wäßrigen Extraktes abgetrennt oder sehr stark herabgesetzt werden. Als Substrate wurden die Kaliumsalze von 3-O- und 6-O-Sulfatestern von Glucose verwendet. Die höchste Affinität und Aktivität zeigt das Ferment gegenüber Glucose-6-O-sulfat. Das gereinigte Enzympräparat enthält auch beträchtliche Mengen von Arylsulfatase und 3-β-Steroidsulfatase und kann Cortison-21-sulfat-Natrium hydrolysieren.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Elliott, D. F., E. W. Horton u. *G. P. Lewis* (Nat. Inst. for Med. Res., London, Großbritannien). **Die Isolierung von Bradykinin, einem Kinin aus Rinderblut.** (Biochem. J. **78**, 60–65, 1961.)

Bradykinin wurde durch Einwirkung von Trypsin auf die Serumproteine von Rinderblut gewonnen, die bei 33- bis 45%iger Ammoniumsulfatsättigung ausfallen. Bradykinin konnte als erstes Peptid der Plasmakinin-Gruppe in reinem Zustand erhalten werden. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Carboxymethylcellulose-Säulen sowie Papierelektrophorese. Das reine Bradykinin enthält die 5 Aminosäuren Glycin, Serin, Prolin, Phenylalanin und Arginin im Verhältnis von 1:1:3:2:2. Ein Argininrest lag N-terminal vor. Das gewonnene Bradykinin war biologisch hochaktiv. Seine Aktivität wurde durch Chymotrypsin zerstört, dagegen nicht durch Trypsin.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Heald, P. J. (Maudsley Hospital, London, Großbritannien). **Untersuchungen über die Phosphoproteine des Gehirns. 2. Mitt.: Teilweise Reinigung eines Phosphoproteins, das mit subzellulären Partikeln verknüpft ist.** (Biochem. J. **78**, 340–348, 1961.)

Die Extraktion und die Reinigung eines Lipophosphoproteins aus leicht sedimentierenden Partikeln von Rinderhirn werden beschrieben. Die gereinigte Fraktion enthält 8% Stickstoff, 0,3 bis 0,6% Phosphor und 40–60% Lipide. Durch Salzfraktionierung kann das gereinigte Präparat in mindestens 2 Hauptkomponenten gespalten werden. Die Fraktion enthält kein Cholesterin und nur geringe Mengen Neuraminsäure und Galaktose aus Cerebrosiden. Die Lipide bestehen hauptsächlich aus Glycerinestern, wahrscheinlich Triglyceriden. Nach Extraktion der Lipide enthält der Rückstand 11,2–12,0% Stickstoff und 0,1–0,24% Phosphor, der zu 50–75% alkalilabil ist. Qualitative Aminosäurenanalyse deutet auf ein saures Protein hin (Überwiegen saurer Aminosäuren). – Die gereinigte Fraktion wirkt bei Bebrütung in geeigneten Phosphorylierungssystemen als Phosphoracceptor (Rattenleber-Mitochondrien oder Gehirn-Dispersion in

wesenheit von radioaktivem Phosphat). Nach Inkubation kann in dem Hydrolysat des osphoproteins radioaktives Phosphorylserin hgewiesen werden.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Holland, I. B. (Dept. of Microbiology, Univ. Sheffield, Großbritannien). **Reinigung und genschaften von Megacin, einem Bakteriozin von cillus megaterium.** (Biochem. J. **78**, 641–648, 61.)

Eine Methode zur Herstellung größerer Mengen n Megacin-haltigem Lysat aus Bac. megaterium 6 durch UV-Bestrahlung wird beschrieben. Aus m Lysat wurde das Megacin durch isoelektrische äzipitation bei p_H 4,0, Ammoniumsulfatfraktionerung und Chromatographie an Diäthylaminohylcellulose isoliert. Das gereinigte Präzipitat wies sich in der Ultrazentrifuge und bei der ikroelektrophorese (p_H 6,1; 7,1; 7,9) als einheitlich. Für das Molekulargewicht ergab sich aus der dimentationsgeschwindigkeit ein Wert von etwa 000. Megacin scheint ein einfaches Protein zu in; das Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 279 mμ. Folgende Aminosäuren wurden nach ydrolyse identifiziert: Asparaginsäure, Glutaminure (zusammen fast 30% des Proteins), Threonin, rin, Prolin, Glycin, Alanin, Valin, Methionin, oleucin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Histidin, ysin, Arginin, sowie Spuren von Hydroxyprolin, ystein und Aminozuckern. – Die Aktivität des reinigten Präparates wird durch Ribonuclease der Desoxyribonuclease nicht beeinflußt, ebensoenig durch Pepsin, Trypsin oder Chymotrypsin. agegen wird Megacin durch Hitze oder 7 m Harnofflösungen denaturiert. Megacin ist ein wirkamer Bakterienhemmstoff und inhibiert das achstum empfindlicher Zellen in einer Konzenration von 10 μ mg/ml.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Hooper, K. C. (Univ. of Edinburgh, Großritannien). **Gewinnung und Eigenschaften von ystin-Esterase.** (Biochem. J. **78**, 409–412, 1961.)

Durch Ammoniumsulfatfällung (45% Sättigung) nd chromatographische Reinigung des Präzipiates an Calciumphosphatsäulen wurde eine Esterse aus menschlicher Plazenta isoliert. Das Ferment paltet bevorzugt Ester von Cystin und S-Benzylystein (Methyl-, Äthyl- und Benzylester), während thylester von Alanin, Arginin, Asparaginsäure, lycin, Glutamin. Histidin, Leucin, Lysin, Mehionin, Serin, Threonin und Tyrosin nicht gepalten werden. Das p_H-Optimum des Enzyms egt bei 7,7–7,8. Die Aktivität der Cystinesterase ar im Gegensatz zu der im ungereinigten Präzipiat gleichzeitig enthaltenen Oxytocinase durch Cu^{2+}-, Ag^{+}- oder Zn^{2+}-Ionen nicht beeinflußbar.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Johansen, R. G., R. D. Marshall, A. Neuberger u. St. Mary's Hospital Medical School, London, Großbritannien). **Kohlenhydrate in Proteinen 3. Mitt.: Die Darstellung und einige Eigenschaften ines Glykopeptides aus Hühneralbumin.** (Biochem. J. **78**, 518–527, 1961.)

Es wurde ein Glykopeptid aus Ovalbumin hergestellt, das praktisch 100% der in Ovalbumin nachgewiesenen Kohlenhydrate enthält. Folgende Bestandteile des Glykopeptides wurden quantitativ bestimmt: Glucosamin, Acetyl, Asparaginsäure, Leucin, Serin, Threonin. Aus den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung (Fluordinitrobenzol, Carboxypeptidase, Hydrazinolyse) geht hervor, daß die Sequenz in dem Peptid die folgende ist: Tyr. Asp (Kohlenhydrat). (Leu. Ser. Thr.). Val. Das Kohlenhydrat scheint über einen der Carboxylreste an Asparaginsäure gebunden zu sein (wahrscheinlich β-Gruppe. β-Aspartylglycosylamin). Bei saurer Hydrolyse wird Ammoniak freigesetzt, das wahrscheinlich aus einer Amidbindung stammt (Asparagin).

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Lamy, F., C. P. Craig u. *S. Tauber* (Pittsburgh, Pa., USA). **Untersuchungen an Elastase und Elastin. 1. Mitt.: Nachweis und Eigenschaften der Elastase.** (J. Biol. Chem. **236**, 86–91, 1961.)

Es wurden drei Nachweismethoden für Elastase entwickelt. Die erste beruht auf der Bestimmung der löslichen Polypeptide, die bei der Einwirkung des Enzyms auf Elastin frei werden. Die beiden übrigen Methoden machen sich das Auftreten freier Aminogruppen zunutze, die bei der Spaltung von Peptidbindungen im Substrat freigesetzt werden. Die Hydrolyse des Elastins zeigte nach allen drei Methoden eine Zeit-Aktivitätskurve nullter Ordnung. Der optimale p_H-Wert der Elastase liegt in dem Gebiet zwischen 9,2 und 9,4. Niedrige Konzentrationen von Calcium, Magnesium oder Äthylendiamintetraessigsäure scheinen Elastase nicht zu aktivieren, aber sie wird durch hohe Konzentrationen dieser Stoffe gehemmt. Bei Chromatographie an *Amberlite* IRC-50 konnten zwei Fraktionen getrennt werden, wovon die eine besonders reich an proteolytischer Aktivität gegenüber Casein war.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Naughton, M. A. u. *F. Sanger* (Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Reinigung und Spezifität von Pankreas-Elastase.** (Biochem. J. **78**, 156–163, 1961.)

Es wird eine Methode zur Reinigung von Pankreas-Elastase unter Verwendung von Carboxymethylcellulose-Chromatographie beschrieben. Das gereinigte Präparat war chromatographisch einheitlich und ergab nur einen Gipfel bei der Untersuchung in der Ultrazentrifuge. – Die Spezifität der gereinigten Elastase gegenüber Fraktion A und B von oxydiertem Insulin wurde untersucht. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß Elastase die Peptidbindungen neutraler Aminosäuren mit aliphatischer Seitenkette spaltet.

R. Hähnel (Perth, Westaustralien)

Rentsch, G. (Pharmakol. Inst. d. Mediz. Akad., Magdeburg). **Die cholinacetylierenden Fermente des Meerschweinchenhirns.** (Naturwiss. **48**, 308, 1961.)

Die Anwendung einer Hochspannungselektrophoresesäule ergab u. a. mit Acetontrocken- und Cellulosepulver bei 276–278° K nach 240 min 4 aktive Fraktionen mit weitgehend reinen Acylasen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Runnström, J. (The Wenner-Gren Inst., Univ. of Stockholm, Schweden). **Ein gelbildender Faktor bei Befruchtung und Teilung des Seeigeleies.** (Expt. Cell Res. **23**, 145–158, 1961.)

Durch Trypsinbehandlung wird die Vitellinmembran der Eier gelöst und ihr Plasma in ein Gel verwandelt. Weiter beschriebene Bewegungen

von Rindengranula könnten durch einen zur Gelbildung führenden Faktor hervorgerufen sein, der danach auch den Ursprung der Befruchtungs- und Teilungsvorgänge bildet.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sander, H. (Bot. Inst. d. Univ. Marburg/L.). **Isolierung von Diosgenin und Gitogenin aus Solanum sodomeum L.** (Naturwiss. **48**, 303–304, 1961.)
Nachweis des Gitogenin durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit der Substanz in verschiedenen Laufmitteln, so für Blätter an Essigsäureäthylester/Cyclohexan 7:3 (Kieselgur G nach *Stahl*, Steighöhe 10 cm, Sprühmittel: Vanillin/Phosphorsäure, Test: Sudanrot G).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schenk, W. u. *H. R. Schütte* (Inst. f. Biochem. d. Pfl. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Halle/S.). **4-Aminopipecolinsäure, eine neue basische Iminosäure in Strophanthus scandens.** (Naturwiss. **48**, 223, 1961.)
Papierchromatographische Isolierung mit Dowex-Säule, wobei neutrale und saure Aminosäuren mit n-Pyridin, basische mit n-Ammoniaklösung eluiert werden, die basische Fraktion an Cellulosesäule mit n-Propanol/Wasser 3:1 (mit 5% konz. NH_3) aufgetrennt. Hauptsächlich in dieser Fraktion wird das hygroskopische weiße Pulver der genannten Säure erhalten und mit dem Quecksilbersalz $(C_6H_{11}N_2O_2)_2\,Hg \cdot 2\,HgCl_2 \cdot 2\,H_2O$ analysiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sitte, P. (Bot. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Zum Bau der Plastidenzentren in Wurzelproplastiden.** (Protoplasma **53**, 438–442, 1961.)
An Zentren der Proplastiden von Erbsenwurzeln werden bei 150000/1-fach. Vergr. gitterähnliche Strukturen wie an Kristallen festgestellt und die Abstände von Gitterebenen verschiedener Plastidenzentren tabelliert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Squire, P. G. u. *K. O. Pedersen* (Hormone Res. Labor., Univ. of California, Berkeley, Cal. USA). **Das Sedimentationsverhalten von menschlichem Hypophysen-Wachstumshormon.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 476–481, 1961.)
Ein Versuch zur Bestimmung des menschlichen Hypophysen-Wachstumshormons wurde dadurch erschwert, daß im p_H-Bereich von 2–10 eine molekulare Assoziation des Proteins stattfand. Versuche über die Sedimentationsgeschwindigkeit, die in einem Konzentrationsbereich des Proteins von 0,53–36,0 g/l und in einer Phosphatpuffer-Lösung vom p_H-Wert 2,38 durchgeführt wurden, ergaben zusätzlich zu der Hauptkomponente die Gegenwart eines Materials mit einem höheren Sedimentationskoeffizienten. Die Menge des sich schnell absetzenden Materials stieg mit der Gesamtkonzentration des Proteins an, und der Gewichtsdurchschnittswert des Sedimentationskoeffizienten, der aus der Bewegungsgeschwindigkeit des 2. Momentes des gesamten Schlierendiagramms berechnet wurde, wies ebenfalls eine stark positive Schleife auf; beide Beobachtungen weisen auf eine konzentrationsabhängige Assoziation hin. Molekulargewichtswerte für das Hormon wurden an Hand von Untersuchungen über die Annäherung an das Gleichgewicht (*Archibald*-Verfahren) berechnet. Die Werte, die aus der Spitze und der Basis des Meniskus berechnet wurden, folgten nicht der gleichen glatten Kurve, wenn man sie als Funktionen der Konzentration aufträgt, was vermuten läßt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Versuchszeit langsam war (1–2 Stunden). Die besten Werte für das Molekulargewicht des Monomer wurden erhalten, wenn man die oberen Meniskuswerte auf unendliche Zeit und die Nullzeitwerte auf unendliche Verdünnung extrapolierte. Nach beiden Methoden wurde ein Molekulargewicht von etwa 29000 für das Hormon gefunden. *W. Eisenmann* (München)

Szendey, G. I., K.-H. Renneberg u. *P. Hartmann* (Forsch.-Labor. d. Dr. Schwarz Arzneimittelfabr. GmbH, Monheim b. Düsseldorf). **Ein ergokryptinreiches Wildgrasmutterkorn.** (Naturwiss. **48**, 223 bis 224, 1961.)
Aus Sclerotien südamerikanischer Herkunft ist durch Chromatographie der Petrolätherbase an Al_2O_3 die genannte Fraktion abgetrennt worden, aus welcher in Methanol-Essigester nach Phosphorsäurezusatz das kristalline Ergokryptonphosphat mit leicht modifizierter *Macek*-Methode (1958) nachgewiesen wird. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Tazawa, M. (Biol. Inst., Naturwiss. Fakult., Univ. Osaka, Japan). **Weitere Untersuchungen zur Osmoregulation der Nitella-Zelle.** (Protoplasma **53**, 227–258, 1961.)
Der vom Turgor unabhängige osmotische Wert der Zelle wird von der Lichtintensität und der äußeren Salzkonzentration bestimmt. Seine Zunahme im Licht (im Zusammenhange mit der Photosynthese) ist in KCl stärker als in NaCl und in $CaCl_2$ übereinstimmend mit dem Wert in ionenfreiem Wasser. Dunkel gehaltene Zellen, die lange mit entionisiertem Wasser vorbehandelt und dann in konzentrierte Salzlösungen gebracht werden, ergeben ebenfalls einen erhöhten osmotischen Wert. Im Wechsel hell-dunkel schwankt dieser tagesperiodisch. Nach Analysen sind vornehmlich Elektrolyte von K, Na und Ca osmotisch wirksam; die Osmoregulation ist demnach ein Schattenbild der Ionenregulation. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Tazawa, M. u. *R. Nagai* (Biol. Inst., Naturw. Fakult., Univ. Osaka, Japan). **Die Mitwirkung von Ionen bei der Osmoregulation der Nitellazelle.** (Plant & Cell Physiol. **1**, 255–267, 1960.)
Die beiden Zellhälften, die nach der Technik von *Kamiya* und *Kuroda* aus einer Internodialzelle hergestellt werden, unterscheiden sich derart, daß eine aus reinen KCl- oder NaCl-Lösungen K- und Na-Ionen aufnimmt und den osmotischen Wert erhöht (beschleunigt durch Belichten oder hohe Salzkonzentration), die andere umgekehrt jenen Wert senkt. Die Mitwirkung des Protoplasmas bei dieser Osmoregulation wird diskutiert.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ts'o, P. O. P. u. *J. Vinograd* (Kerckhoff Labors. of the Biol. Sci., Norman W. Church Labor. for Chem. Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Untersuchungen der Ribosomen aus Reticulocyten.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 113 bis 129, 1961.)
Die Ribosomen wurden aus den Reticulocyten von Kaninchen, Mensch und Schaf isoliert. Diese zeigten einen Sedimentationskoeffizienten von $s^{\circ}_{20,w} = 78$ S. Bei Entfernung von Magnesiumionen dissoziieren sie in Untereinheiten, jedoch assoziieren diese wieder zu Ribosomen, wenn die Magnesiumionen ersetzt werden. Als erste Dissoziationsprodukte treten anscheinend 2 große Nucleoprotein-

Untereinheiten auf, von denen die eine etwa doppelt so groß ist wie die andere und die Summe der Massen beider etwa der Masse des Ribosoms entspricht. In dieser Hinsicht verhalten sich die Ribosomen aus Reticulocyten ähnlich wie diejenigen aus anderen Quellen. Im Gegensatz zu den anderen Ribosomen sind jedoch die Untereinheiten im Reticulocyten-System nicht homogen hinsichtlich der Analyse in der Ultrazentrifuge, auch sind sie viel weniger stabil in verdünnter Salzlösung. Ein beträchtlicher Anstieg in den Reibungskoeffizienten der Ribosomen und der Untereinheiten wurde festgestellt, wenn sich diese Teilchen in Lösungen sehr geringer Ionenstärke befanden. Die Ergebnisse zeigen auch, daß die Ribosomen heterogen hinsichtlich der Dissoziationskonstante sind. Bei gegebener Magnesium-Konzentration werden bestimmte Klassen der Ribosomen dissoziiert und andere nicht. Die bei gegebener Magnesium-Ionenkonzentration vorliegenden Untereinheiten und Ribosomen stehen nicht in einem mobilen Gleichgewicht zueinander.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ulmer, D. D. u. *B. L. Vallee* (Biophysics Res. Labor. of the Dept. of Med., Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Anomale Rotationsdispersion von Enzym-Chelat-Komplexen. 1. Mitt.: Alkoholdehydrogenase.** (J. Biol. Chem. **236**, 730–734, 1961.)

Der Verlust an enzymatischer Aktivität von Hefe-Alkohol-Dehydrogenase durch Denaturierung mit Harnstoff oder Alkalien ist direkt proportional den Änderungen in der spezifischen Drehung $[\alpha]$ sowie der Dispersionskonstante λ_c. Im Gegensatz dazu ist die Inhibierung des Enzyms durch 1,10-Phenanthrolin nur von Änderungen von $[\alpha]$, jedoch nicht von solchen von λ_c begleitet; darüber hinaus sind die Änderungen von $[\alpha]$ bei der Inaktivierung durch Chelatbildung viel geringer als diejenigen, die bei der Denaturierung auftreten. Die Änderungen der Drehung von Hefe-Alkoholdehydrogenase bei Gegenwart von 1,10-Phenanthrolin entstehen, wie gezeigt werden konnte, durch die Bildung eines optisch aktiven Zink-Phenanthrolinat-Chromophors. In den Gebieten maximaler Absorption dieses Chromophors wird anomale Rotationsdispersion beobachtet. Das Auftreten dieses *Cotton*-Effektes läßt geometrische Asymmetrie in der Nähe der Zinkbindung als Basis für die stereospezifische Wasserstoffübertragung an DPN im Wirkungsmechanismus dieses Enzyms vermuten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wade, H. E. (Microbiolog. Res. Establish., Porton, Wiltshire, Großbritannien). **Der Selbstabbau von Ribonucleoprotein in Escherichia coli.** (Biochem. J. **78**, 457–472, 1961.)

Die Isolierung von sogenannter „fluctuating ribonucleic acid" aus Escherichia coli ist infolge Anwesenheit von Ribonucleinsäure-Depolymerasen schwierig. Die Wirkung der Depolymerasen auf endogene Ribonucleinsäure (RNS) wurde untersucht. – Die Hauptmenge der RNS-Depolymerasen ist in der Fraktion R II enthalten, die zwischen 25000 und 78000 g sedimentiert und die Hauptmenge RNS enthält. Der Abbau der RNS bei p_H 7,5 und 37° erfolgt auf 2 Wegen: In Anwesenheit von 1–2 mMol Mg^{2+} in einer Ionenstärke I von 0,15 und p_H 7,5 bis 8,5 wird der Abbau durch Orthophosphat gefördert und führt hauptsächlich zu Nucleosid-5′-phosphaten. In Abwesenheit von Mg^{2+} und Anwesenheit von Äthylendiamintetraessigsäure zwischen p_H 6,5 und 7,5 entstehen Nucleosid-2′,3′-zyklische Phosphate, die weiter zu Nucleosid-3′-phosphaten hydrolysiert werden. Die Ribonucleinsäure wird instabil, wenn die Magnesiumkonzentration unter 2 mMol bei I = 0,15 fällt. Die Instabilität ist wahrscheinlich auf die Aufspaltung der RNS an den Uridin- und Guaninresten zurückzuführen, wobei sich 2′,3′-zyklische Phosphate bilden. Die RNS in der Ribonucleoproteinfraktion R II verhält sich ähnlich wie die RNS in einem nicht fraktionierten Präparat von zerstörten Zellen. *R. Hähnel* (Perth, Westaustralien)

Wallace, J. M., R. F. Squires u. *P. O. P. Ts'o* (Kerckhoff Labors. of the Biol. Sci., Norman W. Church Labor. for Chem. Biol., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Platz der neusynthetisierten Protein-Vorstufen in den Ribosomen von Reticulocyten.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 130–140, 1961.)

Ribosomen aus Kaninchen-Reticulocyten, die mit ^{14}C-Valin markiert waren, wurden quantitativ in die Vorstufen von Ribonucleinsäure und von Protein fraktioniert. Die radioaktive Methode zeigte, daß die Proteinvorstufen ausschließlich in der Proteinfraktion lokalisiert und nicht kovalent mit der Ribosomen-Ribonucleinsäure verknüpft sind. Diese markierten Ribosomen wurden ebenfalls in Untereinheiten dissoziiert. Die großen (60 S) und die kleinen (40 S) Untereinheiten zeigten die gleiche spezifische Aktivität, was bedeutet, daß die neusynthetisierten Protein-Vorstufen gleichmäßig unter diese beiden Untereinheiten verteilt sind. Es wurde eine bestimmte Menge (etwa 20% der Gesamtmenge des eingebauten ^{14}C-Valin) von stark markiertem, langsam sedimentierendem, jedoch nicht dialysierbarem Material aus den Ribosomen in Freiheit gesetzt, als diese in Untereinheiten dissoziiert wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wang, T.-Y. (Henry Shaw School of Botany and Adolphus Busch III Labor. of Mol. Biol., Washington Univ., St. Louis, Mo., USA). **Einbau von ^{14}C-Aminosäuren in eine Ribonucleoprotein-Fraktion von isolierten Thymus-Zellkernen.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 108–112, 1961.)

Es wurde festgestellt, daß die aus isolierten Thymus-Zellkernen hergestellte Ribonucleoprotein-Fraktion eine Anzahl von ^{14}C-Aminosäuren in vitro einbaut. Der Einbau ist abhängig von der Spezifität der einzelnen Aminosäuren. Untersucht wurden auch die Einflüsse von Ribonucleosid-Triphosphaten und von Chloramphenicol auf den Einbau der Aminosäuren. Die Aufnahme von Aminosäuren durch Ribonucleoprotein stieg bei Gegenwart von Adenosintriphosphat und Cytosintriphosphat; Chloramphenicol inhibierte nur sehr schwach. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Webster, G. C. (Dept. of Biochem., Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Isolierung eines Alanin-aktivierenden Enzyms aus der Schweineleber.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 141–152, 1961.)

Ein Alanin-aktivierendes Enzym wurde etwa 3800fach aus Extrakten von Schweineleber-Cytoplasma angereichert. Bei der Elektrophorese in 3 verschiedenen Puffersystemen zwischen p_H = 6,8 und 8,6 wurde nur eine einzige Komponente festgestellt. Dieses Enzym katalysiert die Synthese der Alanyl-s-Ribonucleinsäure wie auch einen Alanin-abhängigen Austausch von Pyrophosphat mit

Adenosin- von Adenosintriphosphat. Dieses Enzym ist spezifisch für L-Alanin und erfordert Kobalt- oder Magnesiumionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird verstärkt durch Dichlorophenolindophenol und wird durch solche Substanzen stark inhibiert, die Sulfhydrylgruppen enthalten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. (Zentral-Lab. f. angew. Übermikroskopie d. Univ. Bonn). **Cytologische Studien, VII. Strukturaspekte der Grundsubstanz des Cytoplasmas nach Einwirkung verschiedener Fixierungsmittel.** (Protoplasma **53**, 259 bis 290, 1961.)

Unabhängig von spezieller Fixierung und zusätzlicher Kontrastierung lassen sich elektronenmikroskopisch bei allen der vielen geprüften Verfahren am Amoeben-Hyaloplasma wahlweise ein strukturloser Aspekt oder bei ziemlich homogener Struktur das Vorkommen globulärer Elemente oder ein Aufbau aus fadenförmigen Leptonen nachweisen. Diese Variabilität wird mit makromolekularen Transformationen im Rahmen von Sol-/Gelumwandlungen gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wolpert, L. u. *E. H. Mercer* (Zool. Dept., King's College, London, Großbritannien). **Eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Befruchtung des Seeigeleies Psammechinus miliaris.** (Expt. Cell Res. **22**, 45–55, 1961.)

Die Eimembran spaltet nach Befruchtung in Plasma- und Vitellinmembran; aus der letzteren entsteht die Befruchtungsmembran, welche anfangs strukturlos ist, später zweischichtig wird. Oberflächliche Elektronenmikrogramme erläutern die Beschreibung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Ballard, C. C., E. C. Broge. R. K. Iller, D. S. S. John u. *J. R. McWhorter* (Industrial and Biochemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., USA). **Die Veresterung an der Oberfläche amorpher Silicate.** (J. Phys. Chem. **65**, 20–25, 1961.)

Obgleich die physikalische Assoziation von Alkoholen mit gel- und pulverförmigen Silicaten schon früher untersucht wurde, soll hier im besonderen über die Kinetik der Veresterung der Silicatoberfläche mit einigen der niederen gesättigten aliphatischen Alkohole, z. B. 1-Butanol, berichtet werden. Die primären und sekundären Alkohole reagieren mit den Silanolgruppen an der Teilchenoberfläche, bis eine monomolekulare, orientierte Schicht chemisch gebundener organischer Gruppen gebildet ist. Zahlreiche Typen amorpher Silicate reagieren in Form dieser topochemischen Reaktion. Die Chemisorption mit Bildung von Kieselestergruppen verläuft nur im wasserfreien Zustand. Die Reaktion läuft bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck schnell ab. Der organische Gehalt der oberflächenveresterten amorphen Silicatpulver nimmt mit der spezifischen Oberfläche des Silicates und dem Molekulargewicht des verwendeten Alkohols zu. Die Reaktionsprodukte sind sehr hydrophob und organophil. Die Ansammlung von Alkoxygruppen an der Oberfläche ist eine Funktion der Molekülgröße. Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion $-SiOH + ROH \rightleftharpoons -SiOR + H_2O$ wurden für n-Butylalkohol gemessen. Die Aktivierungsenergie für die Veresterungsreaktion beträgt 21,9 kcal je Mol Alkoxygruppen und für die Hydrolyse 9,0 kcal/mol. Die Veresterung ist eine endotherme Reaktion und erfordert 12,1 kcal/mol.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Lowen, W. K. u. *E. C. Broge* (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Industrial and Biochemicals Dept., Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Der Einfluß der Dehydratisierung und chemisorbierter Materialien auf die Oberflächeneigenschaften amorpher Silicate.** (J. Phys. Chem. **65**, 16-19, 1961.)

Jedes Siliciumatom an der Oberfläche amorpher Silicate strebt danach, seine Tetraederkoordination mit Sauerstoffatomen aufrechtzuerhalten, mit denen es kovalent durch außenstehende Hydroxylgruppen verbunden ist. Diese Hydroxylgruppen sind im Silicagel das gebundene Wasser, während in feuchter Atmosphäre noch zusätzlich Wassermoleküle physikalisch adsorbiert werden können. Durch Erhitzen oder Veresterung können die Oberflächeneigenschaften wesentlich verändert werden. Unter Verwendung von Proben mit großer Oberfläche und Porengröße, die aus kolloiden, wäßrigen Silicatlösungen hergestellt wurden, konnten halbquantitative Untersuchungen der Effekte ausgeführt werden. Daten über die Reaktivität mit Trimethylchlorsilan, die Methylrotadsorption, die Adsorptionswärme von Stickstoff sowie der Einfluß der Dehydratisierung und Veresterung werden mitgeteilt. Qualitativ wirken die beiden letzteren Oberflächenreaktionen sehr ähnlich. Allerdings ließ sich durch halbquantitative Forschungen die Hypothese aufstellen, daß die Dehydratisierung an amorphen Silicatoberflächen durch Wechselwirkungen mit den gebundenen OH-Gruppen zu erklären ist, während von der Veresterung die Alkoholmoleküle und individuellen Hydroxylgruppen betroffen werden. Rehydratisierung der amorphen Oberflächen konnte nur bei großer Feuchtigkeit, die die Kapillarkondensation von Wasser fördert, beobachtet werden.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Klemm, H. (Pirna/Elbe). **Die Oberfläche nach der metallographischen Politur mit Diamantpaste.** (Werkst. Korros. **11**, 474–478, 1960.)

Die Einebnung einer Metallfläche beim mechanischen Polieren erfolgt durch plastische Stoffverschiebung und zum geringen Teil durch Stoffabtragung. Kein Polierverfahren kommt der Forderung nach einer ideal polierten Oberfläche, die kratzer-, relief- und bearbeitungsschichtfrei ist, nach. Bei jeder mechanischen Politur werden fortwährend entsprechende Polierkratzer laufend zugewischt. Hierbei entsteht durch plastischen Stofffluß die Bearbeitungsschicht, deren Ausmaß von der Härte des Poliergutes, von der Beschaffenheit des Poliermittels sowie von der des Poliertuches, der Polierart und -zeit abhängt. Es handelt sich hier um eine Größenordnung, die bei feinster Poliermethode weit unter 0,1 μ liegt. Inwieweit beim Polieren mit Diamantpaste eine Bearbeitungsschicht entsteht, wird durch die Anwendung verschiedener Polierarten in Verbindung mit ätztechnischen Maßnahmen geklärt. Die mit Diamantpaste (0,15 μ) polierte Fläche kann zwischen der mit üblicher Tonerde auf rotierender Scheibe und der mit feinster Tonerde unter Handpolitur mit weichem Tuch erreichten Politur eingeordnet werden. Die Bearbeitungsschichttiefe ist maximal 0,2 μ stark.

F. Peters (Hagen/W.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Delmas, G. D. u. *D. Patterson* (Dept. of Chem., Univ., Montreal, Canada). **Die Adsorption binärer Lösungen von Nichtelektrolyten.** (J. Phys. Chem. **64**, 1827–1830, 1960.)

Experimentelle Adsorptions-Isothermen von Nichtelektrolyten an festen Oberflächen wurden meist vom Standpunkt der klassischen Thermodynamik oder unter der Annahme, daß jede einzelne Komponente mit ihrer Konzentration durch *Freundlich*- oder *Langmuir*-Isothermen verknüpft ist, interpretiert. Statistisch-mechanische Betrachtungen oder Adsorptionsstudien wurden bisher bevorzugt behandelt. Die vorliegende Arbeit liefert Gleichungen mit partikulären Lösungen zur Ermittlung von Adsorptions-Isothermen. Diese stützen sich auf die große Verteilungsfunktion und die *Bragg-Williams*-Näherung. Es werden ausführliche Lösungen gefunden und für drei Spezialfälle angegeben. (1) Minimale Adsorption durch schwache Durchmischung der Komponenten in allen einzelnen Molekülschichten; (2) Adsorption am kritischen Punkt; (3) Adsorption ausschließlich in der ersten Schicht. Der hier behandelte Oberflächeneffekt fällt stark und exponentiell bis fast zum kritischen Punkt ab. Experimentelle Isothermen für die Adsorption von Benzol/Cyclohexan an Holzkohle wurden analysiert und im Hinblick auf die Heterogenität dieser Oberflächen ausgewertet. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Draper, A. L. (Dept. of Chem., Texas Technol. Coll., Lubbock, Tex., USA). **Kolloide und Grenzflächeneigenschaften.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 169 bis 171, 1961.)

Es wird zusammenfassend über das Problem des Schäumens, das noch immer für die Industrie von großem Interesse ist, sowie über Adsorptionsmessungen und Grenzflächenprobleme, wie Grenzflächenspannung und Stoffaustausch, berichtet.
E. Best (Frankfurt a. M.)

Eberly, P. E., jr. (Esso Res. Labors., Esso Standard, Div. of Humble Oil and Refining Co., Baton Rouge, La., USA). **Untersuchung der Hochtemperaturadsorption an 13-Molekularsieben und anderen porösen Festkörpern durch die „Impulse-Flow"-Methode.** (J. Phys. Chem. **65**, 68–72, 1961.)

Zur Untersuchung der Adsorption bei hohen Temperaturen wird eine Gas/Festkörper-Chromatographiertechnik beschrieben. In solch einem Durchflußsystem kann die Kontaktzeit des Kohlenwasserstoffdampfes an der festen Oberfläche sehr kurz bemessen werden, so daß Zersetzungsreaktionen eingeschränkt oder gar verhindert werden können. Durch eine Injektionstechnik können Adsorptionsprozesse sofort festgestellt werden. Außerdem können Adsorptionswärmen und Adsorptionsgleichgewichtskonstanten sofort ermittelt werden. Sie werden neben anderen Ergebnissen für die Benzoladsorption an 13-Molekularsieben, Silicagel, Aluminiumoxid und einem platinierten Al_2O_3-Katalysator im Temperaturbereich von 260° bis 454° mitgeteilt. Experimentell wird eine kleine Probe durch einen Inertgasstrom als Träger durch eine dicht gepackte Säule geschickt und die Konzentration des Austrittsgases kontinuierlich in einer empfindlichen Leitfähigkeitszelle gemessen. Die Adsorptionskapazität des 13-Molekularsiebes erweist sich unter diesen Bedingungen als wesentlich größer als die anderer Adsorbentien. Außer bei dem Katalysator ist die Adsorption reversibel und die Adsorptionswärme typisch entsprechend den Werten einer physikalischen Adsorption. Die Adsorptionswärmen von Benzol zwischen 260° und 454° an den Molekularsieben, dem Silicagel und Aluminiumoxid wurden zu 15,5, 9,8 und 6,8 kcal/mol bestimmt.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Every, R. L., W. H. Wade u. *N. Hackerman* (Dept. of Chem., The Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Die freie Adsorptionsenergie. 1. Mitt.: Der Substratstruktureinfluß in SiO_2-H_2O-, SiO_2-n-Hexan- und SiO_2-CH_3OH-Systemen.** (J. Phys. Chem. **65**, 25–29, 1961.)

Vorliegende Arbeit ist eine Erweiterung der von *Wade* früher veröffentlichten über den Einfluß der SiO_2-Partikelgröße auf colorimetrisch bestimmte Immersionswärmen in Wasser. Obwohl sehr viele Untersuchungen der Oberflächenthermodynamik an einer Vielfalt von Adsorbentien ausgeführt wurden, ist bisher der Einfluß der Teilchengröße auf die Adsorptionseigenschaften selten erforscht worden. Während nach *M. M. Egorov* die Immersionswärme von Silicagel mit abnehmender Teilchengröße abnimmt, haben neuere Forschungen von *Every* und *Wade* die Immersionswärme als Funktion der spezifischen Oberfläche erkannt. Vorliegende Arbeit versucht, das Adsorptionsverhalten von sieben verschiedenen nichtporösen SiO_2-Proben systematisch zu charakterisieren. Wasser, n-Hexan und Methanol wurden bei den Versuchen eingesetzt, um eine polare, eine nichtpolare und eine dazwischenliegende Substanz zu testen. Die freien Energien der Adsorption dieser Systeme wurden nach der *Gibbs*-Gleichung aus Adsorptionsisothermen bei 25° berechnet. Spezielle Einflüsse der Partikelgröße und der Entgasung wurden untersucht. Hierbei war das gefundene Maximum der freien Adsorptionsenergie für alle drei Adsorbate bei mittlerer Partikelgröße von besonderem Interesse. Die spezifische Oberfläche schwankte von 0,07–188 m^2/g.
H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Giles, C. H. (Colour Chem. Res. Labor., Dept. of Chem. Technol., The Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Scotland, Großbritannien). **Untersuchungen über Adsorption. 14. Mitt.: Der Mechanismus der Adsorption von Dispersionsfarbstoffen an Fasern aus Celluloseacetat und anderen hydrophoben Fasern.** (Text. Res. J. **31**, 141–151, 1961.)

Die Untersuchungen ergeben, daß das Farbstoffmolekül um so leichter in die Faser eindringen kann, je kleiner es ist, und daß die Adsorption um so stärker ist, je mehr Donatoratome zur Verfügung stehen. In manchen Fällen bilden die Farbstoffe OH- und NH-Wasserstoffbrücken mit der Faser, wobei angenommen wird, daß zwischen einem Sauerstoff- und Stickstoffatom des Farbstoffs und einem Wasserstoffatom der Acetylgruppe der Faser Wasserstoffbrückenbindungen auftreten können. Auch ein Chloratom des Farbstoffs kann eine derartige Bindung eingehen, was daraus hervorgeht, daß Chlorbenzol von Cellulosetriacetat stark adsorbiert wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Irani, R. R., H. L. Vandersall u. *W. W. Morgenthaler* (Monsanto Chem. Co., St. Louis, Mo., USA). **Wasserdampfaufnahme bei der Aufbereitung rieselfähiger Güter und bei der Anwendung von**

Inhibitoren gegen das Zusammenbacken. (Ind. Engng. Chem. **53**, 141–142, 1961.)

Es wird eine Untersuchung vorgelegt, die weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der Erhaltung der Rieselfähigkeit und der Verhinderung des Zusammenbackens pulverisierter oder gekörnter Materialien bringt. Die Aufnahme von Wasser durch entsprechende Konditionierungsmittel wurde in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit und der Temperatur untersucht. Es zeigte sich, daß die Vorgänge rein physikalischer Natur sind und einem zweistufigen Mechanismus folgen. Die Konditionierungsmittel beeinflussen weder die Adsorptionsisotherme noch die adsorbierte Menge Wasserdampf seitens des löslichen Materials. Nach kurzer Feuchtigkeitseinwirkung wird der Wasserdampf vom Konditionierungsmittel aufgenommen, nach längerer Einwirkung bei einer überkritischen relativen Feuchte sättigt sich dieses jedoch und verliert seine inhibierende Wirkung. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Jurinak, J. J. (Dept. of Soils and Plant Nutrition, Univ. of California, Davis, Cal., USA). **Der Einfluß der Vorbehandlung auf die Adsorption und Desorption von Wasserdampf an Lithium- und Calcium-Kaolinit.** (J. Phys. Chem. **65**, 62–64, 1961.)

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß im Anschluß an die Dehydratisierung eines lithiumgesättigten Kaolinits die adsorbierten Li-Ionen offensichtlich keinen Einfluß auf die weitere Wasserdampfadsorption ausüben. Diese Eigenschaft wird der kleinen Ionengröße des Li zugeschrieben, die es gestattet, daß unhydratisierte Ionen in die Oberflächenstruktur eindringen und somit an der Wechselwirkung mit Wasserdampf sterisch gehindert werden. Neuere Untersuchungen lassen aber vermuten, daß diese Annahme zu stark vereinfacht ist, so daß vorliegende Arbeit die Einflüsse der Entgasungstemperatur auf die Adsorption und Desorption von Wasserdampf an Li-Kaolinit und Ca-Kaolinit vergleichend aufklärt. Ergebnisse von Entgasungsversuchen bei 33°, 70°, 100° und 205° werden für beide Stoffe mitgeteilt. Hierbei zeigte der bei 33° und 70° entgaste Li-Kaolinit reversible Wasserdampfadsorption und -desorption. Die Hysterese tritt erst bei höheren Temperaturen in den Vordergrund, während eine Dehydroxylierung erst oberhalb 205° eintritt. Calciumkaolinit adsorbiert mehr Wasser, während andererseits die Hysterese bei allen Vorbehandlungen festgestellt werden konnte. Im hier untersuchten Temperaturbereich scheinen für die unterschiedliche Wasseradsorption der Kaolinite die Ionenhydratisierung, der Teilchenzusammenfluß und die Dehydroxylierung die entscheidenden Faktoren zu sein. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Jurinak, J. J. u. *D. H. Volman* (Dept. of Soils and Plant Nutrition; Dept. of Chem., Univ. of California, Davis, Cal., USA). **Die Thermodynamik der Wasser- und n-Butanadsorption an Li-Kaolinit bei niedrigen Bedeckungsquoten.** (J. Phys. Chem. **65**, 150–152, 1961.)

Frühere Untersuchungen über den Einfluß der Entgasungstemperatur auf die Wasseradsorption an Li- und Ca-Kaolinit haben gezeigt, daß die Adsorption an Lithiumkaolinit, der bei 33° bis 70° entgast worden ist, reversibel zu sein scheint. Es wurde daraus geschlossen, daß Li-Kaolinit in erster Näherung eine Tonmineraloberfläche darstellt, deren Wasseranziehung unabhängig von ionischen Hydratisierungseinflüssen ist. Vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, mit Hilfe der Thermodynamik die Natur des an Lithiumkaolinit adsorbierten Wassers zu charakterisieren und diese Reaktion mit der Adsorption von n-Butan an der gleichen Oberfläche zu vergleichen. Differentielle ΔH- und ΔS-Werte werden für alle Versuche berechnet und die experimentell ermittelten Werte mit den idealen Modellen für lokalisierte und bewegliche Adsorption verglichen. Die Butan-Adsorption wird als beweglich beschrieben, wenn man sie für die Oberflächenheterogenität und die Adsorbatwechselwirkung modifiziert. Dagegen ist die Wasseradsorption weder durch das eine noch durch das andere Modell exakt zu beschreiben. Die molekulare Wechselwirkung führt zur Adsorbat-Orientierung etwa derselben Größenordnung, wie sie im Eis auftritt. Das adsorbierte Wasser ist vor der Wechselwirkung beweglich und entwickelt nach der Wechselwirkung linsenförmige Oberflächengebilde. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Kokes, R. J. u. *P. H. Emmett* (Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **Untersuchungen über die Adsorption an Raney-Nickel.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 29–31, 1961.)

Bei —195° durchgeführte Chemisorptionsmessungen von Kohlenmonoxid an einem W-6 Raney-Nickel-Katalysator, der bei 400° entgast worden war, zeigen an, daß die Katalysatoroberfläche zu 20% aus Metall und zu 80% aus Nichtmetall besteht. Dieses Ergebnis wird durch die Adsorption von Wasserstoff im Temperaturbereich von —78 bis 0° bestätigt. Der durchschnittliche Porendurchmesser des Raney-Nickel-Katalysators wurde zu 84 Å ermittelt. *W. Eisenmann* (München)

Padday, J. F. u. *D. R. Russell* (Kodak Ltd., Wealdstone, Harrow, Middlesex, Großbritannien). **Die Messung der Grenzflächenspannung von reinen Flüssigkeiten und Lösungen.** (J. Colloid Sci. **15**, 503–511, 1960.)

Ein systematischer Vergleich verschiedener Methoden, die zur Bestimmung der Grenzflächenspannung dienen, wird gegeben. Die folgenden Methoden wurden angewandt: Die Steighöhenmethode, die Methode von *Wilhelmy*, die Drahtringmethode und die *Du Nouy*sche Methode. Für reine Flüssigkeiten (Wasser, Äthylalkohol, Benzol, Aceton, Nitrobenzol, Ameisensäure und Essigsäure) ergaben alle Methoden übereinstimmende Resultate mit einer Präzision von $\pm$ 0,1 dyn/cm. Die Grenzflächenspannung wässeriger Lösungen von Aerosol OT, Alkanol B, Lissapol N. X., Igepon T, CTAB, Saponin, Tergitol NPX und Teepol in 0,1%- und 0,01%-Konzentration wurde mit denselben Methoden bestimmt. Alle grenzflächenaktiven Substanzen waren Handelsprodukte und wurden nicht weiter gereinigt. Einige zeigten Grenzflächenspannung/Konzentrationskurven, die typisch für Lösungen von verunreinigten Substanzen sind. Die Übereinstimmung der Resultate war nicht so gut wie bei den reinen Flüssigkeiten. Die Methoden, die eine Abtrennung von der Oberfläche oder ein Brechen der Grenzflächenschicht verursachen, ergaben zu hohe Werte. Als beste Plattenmethode erwies sich die *Wilhelmy*sche, weil hierbei die Platte nicht vollkommen aus der Flüssigkeit herausgezogen wird. Die Alterungseffekte wurden auch verfolgt und werden diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Puri, B. R., K. Murari u. *D. D. Singh* (Dept. of Chem., Panjab Univ., Chandigarh, Indien). **Der Einfluß von Oberflächen-Sauerstoff-Komplexen auf die Wasserdampfadsorption an Holzkohle.** (J. Phys. Chem. **65**, 37–39, 1961.)

Aus Arbeiten von *Lawson* und *King* wurde ersichtlich, daß die Anwesenheit von chemisorbiertem Sauerstoff an Holzkohle die Wasserdampfadsorption bei niedrigem Druck fördert und die Isothermen zu niedrigeren Drucken verschiebt, wie die Isothermen ohne Sauerstoffzusatz ergeben. Hierbei scheint durch den Sauerstoffgehalt ein neuer Oberflächenkomplex zu entstehen. Die vorliegende Arbeit untersucht nun den Einfluß verschiedener chemisorbierter sauerstoffhaltiger Verbindungen wie CO, CO_2 und Wasser auf die Adsorptionsisothermen des Wassers an Kohle. Es wurde festgestellt, daß gerade der Sauerstoff in Form von Kohlendioxid die Adsorptionskapazität der Holzkohle erhöht. Die Fläche der Hysteresekurve nimmt ebenfalls mit zunehmender Menge dieses Sauerstoffes zu. Eine beträchtliche Menge Wasser, etwa entsprechend einem Mol je Mol CO_2, wird so fest an der Holzkohle adsorbiert, daß sie auch bei quantitativem Trockenprozeß nicht desorbiert wird. Dies erhöht den Hystereseeffekt, der, wenn auch nur zu einem kleinen Anteil, auch bei völliger Eliminierung des kombinierten Sauerstoffs erhalten bleibt. Die Adsorptions-Desorptions-Isothermen von Wasserdampf werden für verschiedene Kohlenproben angegeben.

H. Schäfer (Frankfurt a. M.)

Shinoda, K., T. Yamaguchi u. *R. Hori* (Dept. of Chem., Fac. of Engng., Yokahama Natl. Univ., Minami-ku, Yokohama, Japan). **Die Oberflächenspannung und die kritische Konzentration der Micellenbildung in wäßrigen Lösungen von β-D-Alkylglucosiden und ihrer Gemische.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 237–241, 1961.)

Die Grenzflächenspannung wäßriger Lösungen von β-D-Alkylglucosiden und ihrer Gemische bei 25° wurde bestimmt. Die kritische Konzentration der Micellenbildung ergab sich aus den Neigungen der Kurve; sie betrug für:

Octylglucosid	0,025	Mol/l,
Decylglucosid	0,0022	Mol/l,
Dodecylglucosid	0,00019	Mol/l.

Der Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffkette wurde theoretisch geklärt. Auch die Werte für die kritische Konzentration der Micellenbildung von Gemischen ließ sich durch Erweiterung der Theorie der Ionen-Agenzien erklären. Bestimmt wurde auch der Einfluß von Zusätzen von NaCl, $CaCl_2$ und Na_2SO_4 auf die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung von Octylglucosid. Der Einfluß der Salzzusätze auf die kritische Konzentration der Micellenbildung wurde aus der Neigung der Kurve der Grenzflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Solbakken, A. u. *L. H. Reyerson* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Adsorptions- und magnetische Suszeptibilitätsuntersuchungen von Stickoxiden an Aluminiumoxidgel bei verschiedenen Temperaturen.** (J. Phys. Chem. **64**, 1903–1907, 1960.)

Aus früheren Studien geht hervor, daß NO_2 an Al-Gel chemisorbiert wird und an der Oberfläche Aluminiumnitrat gebildet wird. Neuere Untersuchungen zeigen wesentliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten von NO_2 und NO an diesem Gel. Während NO_2 physikalisch adsorbiert und auf dem Gel dimerisiert wird, zeigt das NO nach anfänglicher physikalischer Adsorption auch Chemisorption. Die Adsorption von NO wurde bei 181, 192, 207 und 273° K untersucht, die magnetische Suszeptibilität durch einen beweglichen Magneten verfolgt. Einer sehr schnellen physikalischen Adsorption folgt in jedem Fall eine langsame Chemisorption, feststellbar durch die zuerst stark ansteigende, dann aber konstant bleibende Suszeptibilität. Durch Desorption des physikalisch adsorbierten NO fällt die Suszeptibilität auf den Ausgangspunkt zurück, während die nur langsame Desorption des chemisorbierten Gases keine Veränderung in der Suszeptibilität des Systems zeigt. Unter den gleichen Bedingungen kann man hier die chemische und physikalische Adsorption allgemein untersuchen. Bei niederen Temperaturen findet die Chemisorption schneller statt, so daß eine negative Aktivierungsenergie vorzuliegen scheint. Aus den vorliegenden Daten geht hervor, daß der Übergangskoeffizient für die Chemisorption sehr klein ist. *H. Schäfer* (Frankfurt a. M.)

Teulings, E. P. u. *H. P. White*, jr. (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Die Aufnahme eines Dispersionsfarbstoffes durch Celluloseacetat bei Gegenwart und Abwesenheit von Butanol.** (Text. Res. J. **31**, 52–56, 1961.)

Wird der Dispersionsfarbstoff Rot I (Disperse Red I) bei konstanter Temperatur aus einem Bad aufgenommen, welches ein konstantes Verhältnis von Wasser und Butanol besitzt, so tritt mit steigendem Butanolgehalt ein Minimum in der Gleichgewichts-Farbstoffaufnahme sowie in der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung auf, welches entweder auf einer Konkurrenz zwischen Farbstoff und Butanol an den absorbierenden Stellen des Celluloseacetats beruht oder auf der die Quellung fördernden Wirkung des Butanols.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Volman, D. H., J. W. Simons, J. R. Seed u. *C. Sterling* (Depts. of Chem. and of Food Sci. and Technol., Univ. of California, Davis, Cal., USA). **Sorption von Wasserdampf durch Stärke. Thermodynamik und Strukturänderungen für Dextrin, Amylose und Amylopektin.** (J. Polymer Sci. **46**, 355–364, 1960.)

Die Isothermen für die Sorption von Wasserdampf wurden für ein handelsübliches, durch trockene Säurebehandlung hergestelltes Dextrin, für aus n-Butanol umkristallisierte Amylose und für aus Methanol gefälltes Amylopektin bei verschiedenen Temperaturen im Intervall 10° bis 40° aufgenommen. Die differentiellen thermodynamischen Funktionen für die Wasserdampfsorption durch die verschiedenen Substanzen wurden berechnet und die BET-Konstanten bestimmt. Ein wesentlicher Gesichtspunkt der thermodynamischen Funktionen ist die starke Ähnlichkeit im Falle von Amylopektin und Amylose. Ein Modell für die Sorption wurde entwickelt. Röntgendiagramme wurden für die Stärkeproben im Gleichgewichtszustand mit Wasserdampf bei den verschiedenen Wasserdampfdrucken aufgenommen. Die hauptsächlichen Änderungen lassen sich auf der Grundlage der intramicellaren Quellung erklären. Mit steigendem relativen Druck werden die kristallinen Diagramme schrittweise schwächer und verschwinden schließlich. Jedoch erscheinen einige neue

Interferenzen in Amylose und Amylopektin bei zunehmender Sorption. Diese Interferenzen lassen sich auf der Grundlage der Bildung von unbeständigen Gittern während der Quellung der Stärke-Kristallite erklären.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Ghosh, B. N. u. *P. K. Pal* (Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta, Indien). **Berechnung des ζ-Potentials mit Korrektur für die Zellenkonstante und die Oberflächenleitfähigkeit.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 116–122, 1961.)

Frühere elektroosmotische Messungen anderer Autoren an Gelatinegelen hatten eine scheinbare Änderung des ζ-Potentials mit der Gelatinekonzentration ergeben. Die Änderung war dadurch vorgetäuscht worden, daß der Einfluß des von der festen Substanz im Diaphragma eingenommenen Volumens auf die Zellenkonstante nicht berücksichtigt worden war. Mit Hilfe einer neu abgeleiteten Gleichung, welche diesen Volumenanteil berücksichtigt, kann das wahre, von der Konzentration unabhängige ζ-Potential berechnet werden. Weiterhin wurde eine Gleichung zur Ermittlung des ζ-Potentials aus Messungen des Strömungsstromes unter Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit entwickelt und auf veröffentlichte Messungen an Celluloseacetat angewandt.

H. Lange (Düsseldorf)

Kolthoff, I. M. u. *Y. Okinaka* (School of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Der Einfluß der Bildung von unlöslichen Filmen an tropfendem Quecksilber auf polarographische Wellen.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 47–53, 1961.)

Die Bildung von Filmen unlöslicher Substanzen auf der Oberfläche von tropfendem Quecksilber kann zwei verschiedene Wirkungen auf Polarogramme ausüben: Unterdrückung der Maxima und Veränderung der Charakteristika polarographischer Wellen. Bereits wesentlich weniger als ein vollständiger Überzug mit einem monomolekularen HgJ-Film genügt, um die Maxima der 1. wie auch der 2. Art vollständig zu unterdrücken. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß sich der HgJ-Film hinsichtlich seiner Wirkung auf die Charakteristika der polarographischen Wellen wie eine anionische oberflächenaktive organische Substanz verhält. Der Film bewirkt, daß die Reduktionswelle von Aquo-Kupfer(II)-Ionen reversibler und jene von Sauerstoff irreversibler wird. Die Reduktion von Persulfat wird in jenem Potentialbereich, in dem sich der HgJ-Film bildet, stark verzögert.

W. Eisenmann (München)

Kumins, C. A. u. *A. London* (Interchemical Corp., Central Res. Labors., New York, N. Y., USA). **Die Elektrochemie von Vinylpolymer-Membranen.** (J. Polymer Sci. **46**, 395–408, 1960.)

Untersucht wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid und einem Copolymer aus Vinylacetat und Polyvinylchlorid. Mittels der Messungen des Membran- und des biionischen Potentials ließ sich zeigen, daß Filme aus diesen Polymeren kationenselektiv bei sehr geringer Ionenaustauscherkapazität sind. Die Änderung des Membranpotentials mit der Konzentration der äußeren Salzlösung erfolgt in einer Weise, die sich durch die Gleichungen von *Meyer, Teorell* u. *Sievers* für permselektive Membranen voraussagen läßt. Diese Gleichungen wurden zur Berechnung der Konzentration an fixierten Ionen innerhalb der Polymeren verwendet. Die Ergebnisse weisen auf einen möglichen Mechanismus für den Ionendurchtritt durch mechanisch perfekte Filme hin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schell, H. A. u. *H. F. Matare* (Halbleiterlab. d. Süddt. Telef.-App.-, Kabel- u. Drahtw. AG. TeKaDe, Nürnberg). **Zu den elektrischen Eigenschaften von Halbleiter-Korngrenzen.** (Z. Metallkde. **52**, 86–91, 1961.)

Die Herstellung von Germanium-Bikristallen und die Bestimmung der Kristallparameter mit Ätz- und Lichtfiguren werden beschrieben. Neue Messungen der Halbleiter-Parameter und KG-Bauelemente werden erörtert. Das elektrische Verhalten einer Halbleiter-KG ist noch nicht völlig geklärt. Die heutigen Vorstellungen (KG-Modell, Energiebandschema) können jedoch zusammengefaßt dargestellt werden.

F. Peters (Hagen/W.)

d) Heterogene Katalyse

Woodham, J. F. u. *C. D. Holland* (Dept. of Chem. Engng., Coll. of Texas, College Station, Tex., USA). **Ein neuer Katalysator für die Luftoxydation des Propylens.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 985–988, 1960.)

Es wird über einen Kupfer-aktivierten Al_2O_3-Kontakt berichtet, der es erlaubt, Propylen mittels Luft in guter Ausbeute und hoher Reinheit zu Acrolein und Aceton zu oxydieren, als drittes Hauptprodukt fällt naturgemäß CO_2 an. Alle anderen Nebenprodukte treten nur in Spuren auf, auch das dimere Acrolein ist nur in sehr kleinen Mengen nachzuweisen. Es wird sowohl über die Darstellung des Katalysators berichtet, mit sehr genauen Angaben über die Bedingungen, unter denen die Substanzen aus ihren Lösungen gefällt werden sollen, wie auch über den apparativen Teil der Propylenoxydation. Einen letzten Teil der Arbeit nimmt eine Abhandlung über den Reaktionsablauf ein.

E. Best (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Comyn, R. H., I. R. Marcus u. *R. E. McIntyre* (Diamond Fuze Labors., Ordnance Corps, Washington, D. C., USA). **Für Interessenten an typkonformen, pulverförmigen Mischungen. Die Agglomerat-Mischung.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 995 bis 998, 1960.)

Es wird über eine Arbeitsmethode berichtet, die als Agglomerat-Mischung bezeichnet wird und es erlaubt, außerordentlich typkonforme pulverisierte Mischungen von Feststoffen für alle Zwecke, vom Düngemittel bis zu keramischen und Sintermetall-Mischungen, herzustellen. Es wurden drei Grundbedingungen für die Anwendung der Methode ausgearbeitet, nämlich: erstens müssen die zu mischenden Teilchen in einer Suspension freiwillig Agglomerate bilden und diese müssen auch in trockenem Zustand beständig bleiben; zweitens muß der Durchmesser der einzelnen Partikel klein sein gegenüber dem Durchmesser einer Agglomeratpartikel, und drittens muß jeweils eine mechanische Methode gefunden werden, die es erlaubt, die Suspension gut zu durchmischen.

Die letzte Bedingung ist nicht so trivial, wie es zuerst erscheint, denn beispielsweise sind Suspensionen mit Strukturviskosität nicht ohne weiteres gleichmäßig durchmischbar. Ferner wird ein Testverfahren für derartige Mischungen beschrieben, und sodann werden Vorschriften für einzelne, spezielle Anwendungen angegeben.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Ivanickaja, L. V., L. P. Beručašvili u. *E. M. Vanobašvili.* **Die Wirkung von Röntgen- und γ-Strahlung auf die Stabilität von kolloiden Sulfiden, Ferri- und Ferrocyaniden der Schwermetalle.** (Sakartvelos SSR Mecmierebata Akademiis moambe **22**, Nr. 4, 417–424, 1959; Soobšč. AN Gruz. SSR **22**, Nr. 4, 417–424, 1959.)

Untersucht wurde die Wirkung der Röntgen- und γ-Strahlung auf die Stabilität der kolloiden Sulfide des Quecksilbers, Urans, Kupfers, die Ferri(I)- und Ferrocyanide (II) des Silbers, Quecksilbers, Thalliums und Bleis, sowie eine Reihe von Sulfidmineralen. Festgestellt wurde, daß die kolloiden Lösungen eine tiefgreifende physikalisch-chemische Veränderung bis zu ihrer vollständigen Koagulation durchgemacht haben. Die Zerstörung der Stabilität der Sole ist nach Meinung der Autoren bedingt durch die strahlungschemischen Oxydationsreaktionen der stabilisierenden Ionen mit Wasserstoffatomen und OH-Radikalen, die bei der Bestrahlung gebildet wurden. (Oxydation beispielsweise von S^{2-} zu SO_4^{2-} und Zersetzung von I und II bis zur Abscheidung des Eisenhydroxids und Freiwerden der Blausäure.) Es wurde gezeigt, daß mit der Zunahme der Bestrahlung bei kolloiden Lösungen der Metallsulfide die elektrische Leitfähigkeit ($\varkappa$) zunimmt und der p_H-Wert abnimmt, während $\varkappa$ und p_H bei I und II zunehmen. Die bei der Bestrahlung entstandenen SO_4^{2-}-Ionen ändern die Sulfidoberfläche in eine Sulfatoberfläche um, die eine zusätzliche Löslichkeit haben kann. Dies gibt die Möglichkeit einer praktischen Anwendung der untersuchten Reaktionen bei der Aktivierungsanalyse von Sulfiden, in der Technologie zur Herstellung von Schwefelsäure und ihrer Salze, sowie in der Elektrotechnik von wenig verbreiteten Elementen aus Sulfiderzen und Mineralen.

A. Stoimenoff (Frankfurt a. M.)

Kandilaroff, G. G. **Sedimentvolumen von polydispersen Kaolin-Suspensionen in Lösungen von Nichtelektrolyten ($C_2H_5OH + H_2O$).** (Ber. Bulg. Akad. Nauk **11**, Nr. 6, 477–479, 1958.)

Untersucht wurde der Einfluß des Wassers auf die Sedimentvolumen (V) einer polydispersen Kaolin-Suspension in Alkohol. Die Kurve von V in Abhängigkeit von der Konzentration (C), d. h. der Wassermenge, die zum Alkohol zugegeben ist, zeigt einen schwach ausgeprägten Anstieg der V bis zum angegebenen Maximum, das bei $C = 20$ m liegt. Im umgekehrten Falle, bei Zugabe von Alkohol zur wässerigen Kaolin-Suspension, wurde keine V-Änderung beobachtet. Nur bei höheren Konzentrationen von Alkohol (bei 50 m) tritt eine schwache Verminderung der Sedimentvolumina ein. Nach Meinung des Verfassers werden die beobachteten Erscheinungen dadurch erklärt, daß die dielektrische Durchdringlichkeit des Wassers größer als die des Alkohols ist. Das Maximum der Kurve (V, C) ist nach der Meinung des Autors das Resultat einer additiven Wirkung von Wasser und Alkohol.

A. Stoimenoff (Frankfurt a. M.)

Mathur, P. B. (Dept. of Chem., Allahabad Univ., Allahabad, Indien). **Ein Diffusionsmechanismus für Liesegangsche Ringe. 1. Mitt.: Abstandsgesetz.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 437–440, 1961.)

Die theoretische Diskussion der Bildung *Liesegang*scher Ringe zeigt, daß die Art der vorliegenden Diffusion in der Hauptsache für die rhythmischen Erscheinungen verantwortlich ist. Ein geeigneter Membrantypus ist jedoch eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten dieses Prozesses. Einige Faktoren, wie beispielsweise Übersättigung bei der Bildung der Kolloide usw., können die Bildung eines geeigneten Membrantypus fördern oder verhindern, jedoch lassen sie sich nicht als eigentliche Ursachen der *Liesegang*schen Ringe betrachten. Die Erscheinung kann nämlich auch bei Abwesenheit dieser Faktoren auftreten. Die experimentelle Stütze verschiedener der abgeleiteten Ausdrücke bei der Ausbildung *Liesegang*scher Ringe bestätigt die Berechtigung der Anwendung von *Raimann*s Lösung von *Frix*s Diffusionsgleichung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mathur, P. B. (Dept. of Chem., Allahabad Univ., Allahabad, Indien). **Strukturanalyse von Systemen mit Liesegangschen Ringen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 440–442, 1961.)

Auf Grund theoretischer und experimenteller Untersuchungen läßt sich schließen, daß die Gestalt der *Liesegang*schen Ringe in Gelmedien in erster Linie durch einen Dämpfungskoeffizienten gesteuert wird, der in eine der abgeleiteten Gleichungen eingeht, ferner durch die Peptisierbarkeit der Fällung in der besonderen Umgebung, d. h. die Stabilität des unter den Bedingungen des Systems gebildeten Kolloids. Es ergibt sich jedoch klar, daß die Bildung der kolloiden Phase, wie auch andere Faktoren, einfach die Form der Ringe im Gel bestimmen, doch ihrerseits nicht das rhythmische Phänomen verursachen. In erster Linie verantwortlich für das Auftreten *Liesegang*scher Ringe ist die Art der im System auftretenden Diffusion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Albers, W. u. *J. T. G. Overbeek* (van't Hoff Lab., Univ., Utrecht, Niederlande). **Stabilität von „Wasser in Öl"-Emulsionen. 3. Mitt.: Die Flockung und Redispersion der Wassertropfen, die mit monomolekularen Schichten von amphipolaren Substanzen bedeckt sind.** (J. Colloid Sci. **15**, 489–502, 1960.)

Eine Theorie der Stabilität der Emulsionen von „Wasser in Öl", die früher beschrieben worden war (J. Colloid Sci. **14**, 510, 1959), wurde auf Systeme, in welchen Wassertropfen mit adsorbierten Schichden von amphipolaren Substanzen vorhanden waren, angewandt. Die theoretischen Berechnungen ergaben, daß amphipolare Moleküle mit der üblichen Kettenlänge von 20 Å die Emulsionen gegen Flockung nicht stabilisieren sollten. Die zerbrochenen Emulsionen sollten jedoch bei mäßigen Schergeschwindigkeiten wiederhergestellt werden. Um dies zu beweisen, wurden Viskositätsmessungen mit Emulsionen von Wasser in Benzol (+ 15% Tetrachlorkohlenstoff) in Anwesenheit von verschiedenen Stabilisatoren (wie z. B. 1% Cu(II)-oleat, 1% teilweise esterifiziertes Triglycerin der Rizinoleinsäure, 1% Sorbitantrioleat, 1% Sorbitantristearat usw.) durchgeführt. Die gemessenen und berechneten kritischen Schergeschwindigkeiten wurden verglichen, und es wurde gefunden, daß die Überein-

stimmung unzufriedenstellend war. In den theoretischen Berechnungen wurde der Wert für die *van der Waals*sche Konstante zu 4×10^{-15} erg angenommen. Dieser Wert ist merklich niedriger als der üblich angenommene Wert (10^{-12} erg) für wäßrige Medien. Die möglichen Ursachen der großen Diskrepanzen werden diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Brodnyan, J. G. (Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa., USA). **Die Emulsionsteilchengröße. 2. Mitt.: Die Bestimmung der Verteilungsfunktion mittels der Ultrazentrifuge.** (J. Colloid Sci. **15**, 563 bis 572, 1960.)

Die Anwendung der Ultrazentrifuge in der Bestimmung der Teilchengrößenverteilung einiger Polyacryl-Latex-Emulsionen wurde beschrieben. Die Spinco-Model-L-Ultrazentrifuge wurde angewandt und die Versuchsmethode an vier verschiedenen Polystyrol-Latices geprüft. Die Resultate standen in guter Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Daten. Die Poly-n-butylmethacrylat- und Polyäthylacrylat-Latices ergaben eine logarithmische bzw. normale Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Radius.

3. Mitt.: Über die durch verschiedene Wachtumsmechanismen verursachte Teilchengrößenverteilung. (J. Colloid Sci. **15**, 573–577, 1960.)

Der Einfluß des Wachstumsmechanismus eines polymeren Emulsionsteilchens auf die schließlich eintretende Teilchengrößenverteilung wurde statistisch bearbeitet. Die Zunahme des Volumens des Polymerteilchens kann durch die Gleichung

$$dV/dt = k\, r^{\alpha}$$

ausgedrückt werden, worin k eine Konstante, r der Radius eines kugeligen Polymerteilchens und α eine Größe ist, die vom Wachstumsmechanismus abhängt. Es konnte gezeigt werden, daß man für $\alpha = 0$ eine normale Volumenverteilung, für $\alpha = 2$ eine normale Radiusverteilung und für $\alpha = 3$ eine logarithmische Radiusverteilung erwarten kann.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

c) Aerosole und Schäume

Stephan, D. G., G. W. Walsh u. *R. A. Taft* (Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio, USA). **Verteilung der Staubrückstände bei der Luftfiltration.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 999–1002, 1960.)

Ganz unabhängig von der Art der Reinigung wird niemals der gesammelte Staub von einem Filter völlig entfernt. Der nach der Reinigung noch verbleibende Staub ist der „residual cake", der Staubrückstand. Bei Filtern in Beutelform ist dieser Rückstand stets ungleichmäßig über die Oberfläche des Filters verteilt. Diese Verteilungsunterschiede werden diskutiert, um eine günstigere Strömungsführung zu erreichen und damit wirtschaftlicher arbeitende Entstaubungsanlagen bauen zu können. *E. Best* (Frankfurt a. M.)

Stern, S. C., H. W. Zeller u. *A. I. Scheckman* (Mechanical Div., General Mills, Inc., Minneapolis, Minn., USA). **Die Aerosol-Sammel-Leistungsfähigkeit und der Druckabfall eines Faserfilters bei erniedrigten Drucken.** (J. Colloid Sci. **15**, 546–562, 1960.)

Die Sammelleistungsfähigkeit eines Zellstoff-Faserfilters, dessen Schichtdicke 0,084 cm und mittlere Faserlänge 17 μ war, wurde in einem für diesen Zweck konstruierten Apparat bei verschiedenen Drucken gemessen. Als Aerosole dienten zerstäubte wässerige Polystyrol-Latex-Suspensionen mit Teilchendurchmessern von 0,088 bis 1,171 μ sowie Coli-Phage ($2\,r = 35$ mμ) und inaktivierter Poliomyelitis-Virus ($2\,r = 26$ mμ). Die Messungen wurden bei Meereshöhe und ferner 24 Millibar Druck durchgeführt. Der Fließwiderstand durch das Filter bei erniedrigten Drucken wurde ebenfalls experimentell bestimmt. Die Einzelfaser-Leistungsfähigkeit im Diffusions- und Zusammenstoßgebiet wurde berechnet und als übereinstimmend mit der Theorie von *Davies* gefunden. Die experimentellen Sammelleistungsfähigkeiten im Diffusionsgebiet standen gut im Einklang mit der Theorie von *Torgenson*. Der Fließwiderstand durch das Filter wurde in Bezug auf den „Schleppkoeffizienten" einer einzelnen Faser sowie eines Systems von Kapillaren analysiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

d) Assoziationskolloide

Fowkes, F. M., M. J. Schick u. *A. Bondi* (Shell Development Co., Emeryville, Calif., USA). **Die öllöslichen grenzflächenaktiven Copolymeren von Olefinen mit polaren Monomeren.** (J. Colloid Sci. **15**, 531–545, 1960.)

Die Herstellung von mehreren Copolymeren, bestehend aus langkettigen α-Olefinen (C_8–C_{18}) mit einfachen polaren Vinyl-monomeren (Acetat, Alkohol und Nitro-Derivate), mit Molekulargewichten von 10000 bis 40000 wird beschrieben. Die Moleküle sind demnach gestreckt in polaren Flüssigkeiten und kompakt in unpolaren Kohlenwasserstofflösungsmitteln. Die Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsmessungen der Polyacetate und Polyalkohole in n-Heptan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Diäthylamin zeigten beträchtliche Aggregation der Teilchen. Monomolekulare Schichten, die auf Wasser aus Hexanlösungen der Copolymere ausgebreitet wurden, hatten eine Dicke von 10–20 Å. Oberflächendruck- und Potentialmessungen ergaben, daß sich alle Vinylacetat- oder Vinylalkoholgruppen in der Grenzflächenschicht befanden. Die Copolymeren wurden auch an festen Stoffen (Glas, aktive Kohle, Zinkstaub, Magnesiumoxid) quantitativ adsorbiert, so daß sie als ausgezeichnete Dispersionsmittel für feste Teilchen in Öl verwendbar sind.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Hayashi, M. (Dept. of Pharmacol., Fac. of Med., Nagasaki Univ., Nagasaki, Japan). **Wechselwirkungen zwischen grenzflächenaktiven Substanzen und Kongorot.** (Bucll. Chem. Soc. Japan **34**, 119–123, 1961.)

Die spektralen Änderungen der Lösung von Kongorot bei Zusatz der grenzflächenaktiven Substanzen Tween 80 und Cetylpyridiniumchlorid wurden bei verschiedenen p_H-Werten bestimmt. Das Absorptionsmaximum des Wechselwirkungsproduktes zwischen Kongorot und Tween 80 liegt bei 510 mμ im sauren Gebiet, wie auch im basischen oder neutralen, was zeigt, daß eine molekulare Verbindung von definierter Konstitution unabhängig vom p_H-Wert des Mediums entsteht. Da jedoch die Menge des Tween 80, die erforderlich ist, um den gleichen Effekt im Spektrum zu zeigen, mit Verringerung des p_H-Wertes ansteigt, wird geschlossen, daß wahrscheinlich nur eine basische Form des Kongorot aktiv ist und sich mit Tween 80 an den Aminogruppen verbindet. Die Lösungen

on Kongorot, die genügend Cetylpyridiniumhlorid enthielten, hatten ein Absorptionsmaximum bei 460 mμ. Das Produkt wird vollständig efällt, sobald das Verhältnis zwischen Kongorot nd dem Cetylpyridiniumchlorid $^1/_2$ ist, dieser Wert ann nach beiden Seiten des Verhältnisses etwas treuen, wobei nur geringe Abhängigkeit vom p_H-Wert des Mediums vorliegt. Hieraus wird geschlossen, daß Cetylpyridiniumchlorid sich mit Kongorot n den Sulfonatgruppen verbindet. Das Produkt st am stärksten hydrophob, wenn zwei Sulfonate n Molekül blockiert sind, hydrophil dagegen bei inem Überschuß des Detergens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matuura, R., K. Furudate, H. Tsutsumi u. *M. Miida* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). **Der Einfluß von Alkoholen auf die Solubilisierung von Ölsäure in wäßriger Lösung von Natriumdodecylsulfat.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 395–398, 1961.)

Die Solubilisierung von Ölsäure in wäßriger Lösung von Natriumdodecylsulfat wurde in Gegenwart verschiedener Alkohole in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. War die Konzentration der Alkohole in der Detergens-Lösung gering, so nahm die Löslichkeit der Ölsäure mit steigender Menge der Alkohole ab. Dies wird erklärt durch die Lösung von Ölsäure und Alkoholen in derselben Stelle in der Micelle, d. h. in der Palisadenschicht. Wurden wasserlösliche Alkohole verwendet, so kehrte sich die Solubilisierung der Ölsäure um und stieg bei einer bestimmten Konzentration der Alkohole in der Detergenslösung. Dies wird erklärt durch die gleichzeitige Auflösung der Ölsäure im Lösungsmittel wie auch in den Micellen des Detergens. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

van Voorst Vader, F. (Unilever Res. Labor., Vlaardingen, Niederlande). **Die Vorassoziation von Tensidionen.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 110–115, 1961.)

Die Potentiale einer Quecksilber(I)-dodecylsulfonatelektrode in Lösungen von Kaliumdodecylsulfonat sowie einer Quecksilber(I)-dodecylsulfatelektrode in Lösungen von Natriumdodecylsulfat wurden in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Aus den Ergebnissen wird abgeleitet, daß eine Dimerisation der langkettigen Ionen nur in so geringem Maße stattfindet, daß sie bei den meisten Berechnungen, wie z. B. der Adsorption aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung, praktisch vernachlässigt werden kann. Für die Abweichungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Überführungszahl von der *Onsager*-Theorie, aus denen andere Autoren früher auf eine erheblich stärkere Dimerisierung geschlossen hatten, wird eine neue Erklärung gegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Fletcher, G. E. u. *W. H. Slabaugh* (Oregon State Coll., Corvallis, Ore., USA). **Die Eigendiffusion der Calcium-Ionen in Calcium-Montmorillonit-Gelen.** (J. Colloid Sci. **15**, 485–488, 1960.)

Die Eigendiffusion von Ca^{++} in Calcium-Montmorillonit-Gelen wurde radiochemisch mittels des ^{45}Ca-Isotops bestimmt. Die benutzte Diffusionsapparatur wurde früher beschrieben (*A. H. Bloksma*, J. Colloid Sci. **12**, 40, 1957.) Drei verschiedene Calcium-Montmorillonit-Gele mit verschiedenem Gehalt an austauschbarem Calcium wurden durch Ionenaustausch an Amberlite IR-120 in Calcium-Form hergestellt. Zwei experimentelle Konstanten (die Labyrinth-Faktoren) für die diffundierenden Kationen und Anionen wurden aus diesen Versuchen berechnet und mit den schon früher erhaltenen Werten für die Diffusion des NaJ verglichen. Die Labyrinth-Konstanten für das Anion stimmten gut überein, während die Konstante für Ca^{++} niedriger als die für Na^+ gefunden wurde, was man auch auf Grund der theoretischen Überlegungen erwarten sollte.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Bon, W. F. (Amsterdam, Niederlande). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an einem komplexen Protein: Das lösliche α-Kristallin der Augenlinse.** (J. Biol. Chem. **236**, 81–85, 1961.)

Elektrophoretische Messungen und Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge lassen schließen, daß das komplexe, lösliche α-Kristallin der Augenlinsen aus zwei Untereinheiten besteht. Diese Untereinheiten haben zwar eine unterschiedliche Gestalt, aber besitzen das gleiche Molekulargewicht. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

Brown, W. D., M. Martinez u. *H. S. Olcott* (Berkeley, Cal., USA). **Sulfhydrylgruppen von Thunfisch-Myoglobinen und -Hämoglobinen, von Wal-Hämoglobin, vom Tabakmosaikvirus und von Ovalbumin.** (J. Biol. Chem. **236**, 92–95, 1961.)

1. Thunfisch-Myoglobine wurden aus 3 Quellen gewonnen, und es wurde gezeigt, daß die Präparate Sulfhydrylgruppen enthalten.

2. Aus der konduktometrischen Titration der Thunfisch-Myoglobine mit Ag-Ionen ergab sich, daß 2 SH-Gruppen auf ein Mol fallen. Mit der Cysteinsäure-Methode fand man ein halbes Cystin-Molekül pro Mol Globulin.

3. Humpback Wal-Hämoglobin besitzt zwei titrierbare SH-Gruppen und vier halbe Cystin-Moleküle pro Mol.

4. Albacore- und Skipjack-Thunfisch-Hämoglobine besitzen acht bzw. vier titrierbare SH-Gruppen pro Mol, sowohl im nativen als auch Harnstoff-denaturierten Zustand. Beide Hämoglobine haben acht halbe Cystin-Moleküle pro Mol.

5. Die maskierte Sulfhydrylgruppe des Tabakmosaikvirus und das nukleinsäurefreie Protein können nach Inkubation in Natriumdodecylsulfat-Lösungen bei p_H 9,0 titriert werden. Man findet 1,0 SH-Gruppen pro Mol Protein-Untereinheit (MG 18000), aber 1,6 SH-Gruppen pro Mol Protein-Untereinheit im Virus.

6. Bei gleichen Bedingungen wie bisher erhält man für das Ovalbumin 4,0 SH-Gruppen pro Mol, bei Abwesenheit von Denaturierungsmitteln.

H. Schmidkunz (Frankfurt a. M.)

Chervenka, C. H. (Palo Alto Med. Res. Found. Palo Alto, Cal., USA). **Die Harnstoffdenaturierung von Chymotrypsinogen, bestimmt aus Veränderungen des ultravioletten Spektrums. Auswertung von zusätzlichen kinetischen Konstanten.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 473–476, 1961.)

Die Erforschung der p_H-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Harnstoffdenaturierung von Chymotrypsinogen wurde durchgeführt, um die Natur von 3 ungewöhnlich sauren Gruppen, die kürzlich gefunden worden waren, untersuchen zu können. Bei Anwendung niedriger Temperaturen und Harnstoffkonzentrationen erhielt man Werte, welche die Berechnung aller kinetischen Konstanten der *Levy*- und *Benaglia*-Formel erlauben. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten der 3 Gruppen wurden nahe 2 gefunden; bei diesen sollte es sich daher um „maskierte" Carboxylgruppen handeln. Einige thermodynamische Größen wurden abgeschätzt. *W. Eisenmann* (München)

Eastoe, J. E., J. E. Long u. *A. L. D. Willan* (British Gelatine Res. Assoc., London, Großbritannien). **Der Amidstickstoffgehalt von Gelatinen.** (Biochem. J. **78**, 51–56, 1961.)

Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung des Amidstickstoffs in Gelatinen wird beschrieben. Sie beruht auf Hydrolyse der Gelatine mit 2n Salzsäure, Wasserdampfdestillation des neutralisierten Hydrolysats und Titration des Ammoniaks. Die Ergebnisse stimmen mit denen nach Hydrolyse mit 12 n Salzsäure bei 37° überein. Zwischen dem Gehalt an Amidstickstoff und dem isoelektrischen Punkt von Gelatinen besteht ein Zusammenhang, der einer Titrationskurve sehr ähnelt. Verschiedene Gelatinen und Leime, die offensichtlich Polysaccharidverunreinigungen enthalten, liefern bei der Hydrolyse größere Mengen Ammoniak, als sich aus ihrem isoionischen Punkt erwarten läßt. *R. Hähnel* (Perth, Westaustralien)

McMullen, A. I. (Nat. Rubber Producers', Res. Assoc., Wellwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Eine Hypothese für die Biogenese von Gummi unter Verwendung eines Polynucleotid-Helix-Schemas.** (Biochem. J. **78**, 33 P–34 P, 1961.)

Nimmt man an, daß „aktiviertes Isopren" zunächst mit einem einfachen Nucleotid unter Abspaltung des Pyrophosphatrestes reagiert, dann besteht die Möglichkeit einer Vereinigung einer großen Anzahl von Isopentenylnucleotiden unter dem Einfluß von hochmolekularer „Leit-Nucleinsäure" („template" N.). Darauf könnte die Bildung einer Doppel-Isopentenylpolynucleotid-Helix folgen. Die Brauchbarkeit dieser Hypothese wird diskutiert. *R. Hähnel* (Perth, Westaustralien)

Helmkamp, G. K. u. *P. O. P. Ts'o* (California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Die sekundären Strukturen von Nucleinsäuren in organischen Lösungsmitteln.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 138–142, 1961).

Kälberthymus-Desoxyribonucleinsäure und Erbsen-Mikrosomen-Ribonucleinsäure verlieren beim Lösen in Formamid oder Dimethylsulfoxyd ihre formale sekundäre Struktur. Folgende Beobachtungen an Nucleinsäurelösungen werden als Beweis für diesen Schluß aufgeführt: Geringe spezifische Drehung, Unabhängigkeit der Drehung von der Temperatur, Ähnlichkeit der optischen und thermodynamischen Eigenschaften von in organischen Lösungsmitteln gelösten Nucleinsäuren mit jenen Nucleinsäuren, die durch Hitze denaturiert worden waren, und schließlich die entgegengesetzten Anzeichen einfacher Drehungs-Dispersionskurven von Nucleinsäuren, jedoch nicht von Nucleotiden, in wäßrigen und organischen Systemen. *W. Eisenmann* (München)

Wold, F. (Urbana, Ill., USA). **Die Reaktion des bifunktionellen p,p'-Difluoro-m,m'-dinitrodiphenylsulfons mit Rinderserumalbumin.** (J. Biol. Chem. **236**, 106–111, 1961.)

Man ließ p,p'-Difluoro-m,m'-dinitrophenylsulfon (FNPS) mit Rinderserumalbumin (RSA) reagieren, um neue tertiäre Bindungen in das Protein einzuführen. Im Carbonatpuffer bei p_H 10,7 und bei Zimmertemperatur reagierte FNPS rasch mit RSA, wobei etwa 20 Mole FNPS pro Mol Protein in Reaktion traten. Das aus der Reaktion resultierende gelbe Proteinderivat zeigte in seinen physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit nativem RSA. Aus spektrometrischen Messungen konnte geschlossen werden, daß beide Enden des FNPS mit dem Protein reagierten. Das Absorptionsspektrum, das elektrophoretische Verhalten des NPS-RSA und die Chromatographie der Hydrolysenprodukte des NPS-RSA zeigten, daß das Reagens mit beiden Enden an Lysin-Gruppen gebunden worden war. NPS-RSA zeigte eine bemerkenswerte Resistenz gegenüber Denaturierung durch Hitze, Alkali, Oxydation, Reduktion und Harnstoff. Diese erhöhte Stabilität stimmt mit der Annahme überein, daß FNPS kovalente Brükken zwischen entfernten Teilen der Polypeptidkette bildet. *H. Schmidkunz* (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Cowie, J. M. G., D. J. Worsfold u. *S. Bywater* (Appl. Chem. Div., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Lichtstreuungs- und Osmose-Untersuchungen an Lösungen von Polystyrol von enger Molekulargewichtsverteilung, das durch anionische Katalyse hergestellt wurde.** (Trans. Faraday Soc. **57**, 705–711, 1961.)

Die Herstellung von Polystyrol mit extrem enger Molekulargewichtsverteilung wird in Einzelheiten diskutiert. Untersuchungen an den Lösungen dieser Präparate in Toluol mittels Messung von Lichtstreuung und osmotischem Druck werden beschrieben; auch in Cyclohexan-Lösung wurden einige Daten aufgenommen. Die Ergebnisse wurden mit Literaturwerten und mit einer früheren Untersuchung an Poly-α-Methylstyrol verglichen. Dabei zeigte es sich, daß die Eigenschaften der Lösungen von Styrol und Poly-α-Methylstyrol einander sehr ähnlich sind. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Ebert, P. E. u. *C. C. Price* (Dept. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Polyäther. 10. Mitt.: Endgruppen in Polyäthylenoxyd.** (J. Polymer Sci. **46**, 455–474, 1960.)

Hohe Konzentrationen (10% oder größer) von $ZnCl_2$ oder Gemischen aus Aluminiumisopropoxyd und $ZnCl_2$ katalysierten die Polymerisation von Äthylenoxyd zu niedrigmolekularen Polymeren. Die Endgruppenanalyse des Polymers ergab ein 1:1-Verhältnis von Hydroxyl/Chlorid, wenn $ZnCl_2$ als Katalysator verwendet wurde. Bei dem Mischkatalysator-System ergab sich ein Verhältnis 2:1 zwischen Hydroxyl- und Chlorid-Endgruppen, zusätzlich zu den Isopropoxylendgruppen. Diese Polymerstrukturen stehen mit dem früher vorgeschlagenen koordinativen Wachstumsmechanismus in Einklang, auf den ein Abbruch durch Hydrolyse der Katalysator-Polymer-Bindung folgt. $ZnCl_2$ reagierte bei Raumtemperatur sowohl mit Äthylenoxyd wie auch mit Propylenoxyd unter Bildung unlöslicher „Komplexe". Diese Komplexe ließen sich isolieren und erwiesen sich als Katalysatoren

für die Polymerisation von Äthylenoxyd. Jedoch waren nicht alle so aktiv wie $ZnCl_2$ allein, auch waren sie schlechte Katalysatoren für die Polymerisation von Propylenoxyd. Die Analyse der Komplexe zeigte, daß es sich um Mischungen handelte, die einen hohen Anteil von Zinkhydroxid enthielten. Zinkhydroxid, jedoch nicht Zinkoxid, erwies sich als wirksamer Katalysator für die Polymerisation des Äthylenoxyds.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frisman, E. V., M. A. Sibileva u. *A. V. Krasnoperova* (A. A. Chdanov-Staatsuniv., Leningrad, UdSSR). **Hydrodynamische und optische Eigenschaften von Polymerlösungen im Bereiche hoher Konzentrationen.** (Polymer Sci. USSR **2**, 209–320, 1961.)

Es konnte gezeigt werden, daß die von *Frisman u. Tsvetkov* (J. Polymer Sci. **30**, 297, 1958) angegebene Berechnung für die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Makromolekeln im Bereiche hoher Konzentrationen zwar korrekt ist, sich jedoch nur beschränkt anwenden läßt. Diese Beschränkung ist lediglich gegeben durch die relative Viskosität der Lösung, ohne Rücksicht auf ihre Konzentration, und das Molekulargewicht des gelösten Polymeren. Es zeigte sich, daß die Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkung für das untersuchte System entsprechend der Theorie von *Peterlin* auf sämtliche untersuchten Lösungen unwendbar ist, in welchen die relative Viskosität um mehr als den Faktor 1000 verändert wurde. Die Untersuchung des Gestalteinflusses im System Polystyrol/Dioxan bestätigt die Richtigkeit der Formel von *Frisman* u. *Tsvetkov* hinsichtlich der Berechnung der optischen Wechselwirkung der Molekeln im Bereiche begrenzter Konzentrationen. In den stärkstkonzentrierten Lösungen besitzt die gesamte makromolekulare Anisotropie einen Wert, der nahe dem ihrer natürlichen Anisotropie liegt. Aus den experimentellen Daten läßt sich beweisen, daß im gequollenen Polymer der Gestalteinfluß wechselt, ohne Rücksicht auf den Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hatano, M. u. *S. Kambara* (Labor. of Polymer Chem., Tokyo Inst. of Technol., Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Kristallisation von Poly-3,3-bis(chloromethyl)-octacyclobutan.** (Polymer **2**, 1–7, 1961.)

Die Kristallisation von Poly-3,3-bis(chloromethyl)-octacyclobutan wurde röntgenographisch, dilatometrisch und durch Ultrarot-Spektroskopie untersucht. Die Geschwindigkeiten für die Kristallisation in die α-Form dieser Polymeren, die verschiedene Werte der Intrinsic-Viskosität zeigen, wurden dilatometrisch bei konstanter Kristallisationstemperatur im Temperaturintervall 140° bis 160° untersucht. Die Ergebnisse zeigten, daß ein Maximalwert bei einer Temperatur unter 140°, wahrscheinlich dicht bei 130°, auftreten muß. Die experimentellen Ergebnisse wurden zur Ermittlung der k- und n-Werte im Ausdruck von *Avrami* benutzt. Es wurde $n = 2$ (außer bei 145°) gefunden, und aus der Theorie von *Morgan* u. *Keller* folgt, daß auf die Keimbildung fibrilläres Wachsen folgt. Die fertigen Präparate zeigten Ultrarot-Dichroismus im Bereiche 3000 bis 500 cm^{-1}. Mit fortschreitender Kristallisation der Polymeren stieg die Absorptionsbande bei 897 cm^{-1} stark in der Intensität, während dagegen die Intensität der Absorptionsbande bei 1027 cm^{-1} abnahm, was vermuten läßt, daß die erstere eine kristalline und die letztere eine amorphe Bande ist. Die aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Dichten dieser Banden abgeleiteten Kristallisationsgeschwindigkeiten stimmten gut mit den Werten überein, die dilatometrisch ermittelt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hendus, R. u. *G. Schnell* (Anwendungstechn. Abt. d. BASF, Ludwigshafen/Rh.). **Röntgenographische und IR-spektroskopische Kristallinitätsbestimmung an Polyäthylen** (Kunststoffe **51**, 69 bis 74, 1961.)

Es wird ein neues Verfahren zur Auswertung röntgenographischer und infrarotspektroskopischer Meßgrößen zur Bestimmung der Kristallinität von Polyäthylen berichtet. Die nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse stimmen relativ gut überein, ergeben aber eine viel geringere Kristallinität der verschiedenen Polyäthylene als bisher angenommen. Ferner ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Kristallinität und dem spez. Volumen bzw. der reziproken Dichte.

A. Giller (Wiesbaden)

Mendelson, R. A. (Res. Dept., Plastics Div., Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex., USA). **Molekel-Dimensionen von Hochdruck-Polyäthylen nach Bestimmung der Lösungseigenschaften des Gesamtpolymers.** (J. Polymer Sci. **46**, 493–505, 1960.)

Lichtstreuungs-, osmotische und Viskositätsmessungen wurden bei höheren Temperaturen in nichtidealen Lösungsmitteln durchgeführt, um die Gewichtsdurchschnittswerte und Zahlendurchschnittswerte des Molekulargewichts, das mittlere Abstandsquadrat der Kettenenden und die 2. Virialkoeffizienten von 17 unfraktionierten Polymerproben von Hochdruckpolyäthylen und von 5 Fraktionen eines dieser Polymeren zu ermitteln. Die Ergebnisse wurden zur Beseitigung des Einflusses des exkludierten Volumens und der Polydispersität auf die Molekel-Dimensionen korrigiert. Die Feststellungen früherer Autoren konnten bestätigt werden, nach denen Hochdruckpolyäthylen-Polymere eine extrem breite Molekulargewichtsverteilung besitzen können. In einer Anzahl von Fällen wurden stark gestreckte Molekelkonfigurationen beobachtet. Aus den untersuchten Fraktionen ergaben sich klare Beweise dafür, daß in einem gegebenen Polymer die Verzweigung mit steigendem Molekulargewicht zunimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miller, A. A. (Res. Labor., General Electric Company, Schenectady, N. Y., USA). **Strahlungschemie von Polydimethylsiloxan. 2. Mitt.: Der Einfluß von Zusätzen.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 31–36, 1961.)

Es wurde die Elektronenbestrahlung des Polydimethylsiloxan-Öls $[—Si(CH_3)_2O—]_n$ in Gegenwart verschiedener Zusätze untersucht. Sauerstoff verminderte die Vernetzung von einem Normalwert $G = 3$ auf einen Minimumsgrenzwert $G = 1$. Es wird gezeigt, daß diese „restlichen" Vernetzungen keine Peroxidbindungen (—O—O—) sind. Reagenzien mit reaktionsfähigem Wasserstoff, wie z. B. Mercaptane, sind wirkungsvoller als aromatische freiradikalische Inhibitoren (d. h. Di-tert.-butyl-p-kresol, Chinon) in der Verzögerung der Vernetzung. Die Anwendung von 10% Mercaptan

ermöglicht eine direkte Messung von primären ≡Si—CH_3-Spaltungen. Die Ausbeute hieran, die zwischen —40 und +100° nur wenig von der Temperatur abhängig ist, beträgt $G = 4$. Die Ausbeute an ≡SiOH-Endgruppen, die durch Bestrahlung in Gegenwart von 10% Mercaptan erhalten wurde, zeigt an, daß im Vergleich zur Vernetzung die strahlungsinduzierte freiradikalische Spaltung des Siloxangerüstes vernachlässigt werden kann. Der Einfluß von H_2, Diäthyldisulfid, Benzol und Tetralin auf die Strahlungsvernetzung des Polydimethylsiloxans wird ebenfalls beschrieben.

W. Eisenmann (München)

Miyazawa, T. u. *E. R. Blout* (Labor. of the Children's Cancer Res. Found.; Harvard Medic. School, Boston, Mass., USA). **Die Infrarot-Spektren von Polypeptiden in verschiedenen Konfigurations-Amid-I- und -II-Banden.** (J. Amer. Chem. Soc. **83**, 712–719, 1961.)

Die α-Helix-Struktur, die antiparallel zur Kette ausgerichtete Konfiguration und die parallel zur Kette ausgerichtete Konfiguration der Polypeptide zeigen sowohl parallelen als auch senkrechten Dichroismus in ihren infraroten Amid-I- und II-Banden. Die Frequenzen dieser Amid-I- und -II-Banden dieser Konfigurationen sind (ebenso wie jene der Konfiguration des statistischen Knäuels) charakteristisch und, wie nun gezeigt werden konnte, in Ausdrücken der schwingungsbedingten Wechselwirkungen zwischen angrenzenden Peptidgruppen in der Kette und durch Wasserstoffbindungen erklärbar. Im einzelnen kann die Amid-I-Bande (1695 cm^{-1}) der Faltblattstruktur mit antiparalleler Kette zur Strukturdiagnose an gestreckten Polypeptidketten herangezogen werden. Das Amid-I-Übergangsmoment der Faltblattstruktur kann aus dem Intensitätsverhältnis der parallelen und senkrechten Banden abgeschätzt werden. Die Richtungen der Amid-I- und -II-Übergangsmomente der α-Helixstruktur des Poly-γ-benzyl-L-glutamats werden auf eine Neigung von 29–34° bzw. 75–77° zur Helix-Achse geschätzt. Die scheinbaren Dichroismenverhältnisse der senkrechten Amid-I-Bande (1630 cm^{-1}) der Faltblattstruktur und der senkrechten Amid-II-Bande (1545 cm^{-1}) der α-Helix-Struktur zeigen den Orientierungsgrad der Faser-Achse an. Die Erklärungen der IR-Spektren verschiedener Proteine wurden revidiert. *W. Eisenmann* (München)

Tung, L. H. (Polychemicals Res. Dept., High Pressure Labor., The DOW Chemical Comp., Midland, Mich., USA). **Schmelzviskosität von Polyäthylen bei Scherung 0.** (J. Polymer Sci. **46**, 409 bis 422, 1960.)

Die Schmelzviskosität von Polyäthylen-Fraktionen wurde bei geringen Schergeschwindigkeiten in einem Kegel-Platten-Rotationsviskosimeter bestimmt und auf die Viskosität bei einer Scherung 0 extrapoliert. Für diese Fraktionen konnten genauere Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden, die frei waren von extrem großen Molekeln. Es ist bekannt, daß solche Molekeln in unfraktionierten Polyäthylenen vorliegen und daß sie bei Molekulargewichtsbestimmungen durch Lichtstreuung stören. Die Viskosität von Polyäthylen bei der Scherung 0 gehorchte bei hohen Dichten der Proben der Gleichung

$$\log \eta = 3{,}4 \log \bar{M}_w - C\,(T)\,,$$

worin $\bar{M}_w$ das durch Lichtstreuung bestimmte Molekulargewicht ist. Bei 160° ließen sich die Viskositäten bei der Scherung 0 für beide Typen von Polyäthylen durch eine einzige Gleichung in Beziehung setzen, bei höheren Temperaturen hatte jedoch das stärker verzweigte Polyäthylen von niedrigerer Dichte eine niedrigere Schmelzviskosität. Die Aktivierungsenergie für das Fließen betrug 7,5 kcal/Mol und 14,6 kcal/Mol für Polyäthylen hoher bzw. niedriger Dichte. Diese Differenz in der Aktivierungsenergie wird auf die langkettigen Verzweigungen in dem Polyäthylen niedriger Dichte zurückgeführt, jedenfalls erscheint dies berechtigter als für die kurzkettigen Verzweigungen zu sein. Eine Diskrepanz wurde beobachtet zwischen den Molekulargewichten vieler Äthylenfraktionen hoher Dichte, die durch Lichtstreuung bestimmt waren, und denjenigen Werten für die gleichen Fraktionen, die sich aus der Viskositätszahl unter Benützung der bekannten Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung berechnen ließen. Die Überprüfung der Daten zeigte, daß das Auftreten einer geringen Menge an langkettigen Verzweigungen in diesen Polyäthylenfraktionen hoher Dichte wahrscheinlich für diese Diskrepanz verantwortlich ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Eichhorn, R. M. (Develop. Labors., Union Carbide Plastics Co., Bound Brook, N. J., USA). **Eine optische Methode zur Messung der Gleichmäßigkeit in der Zusammensetzung von Kunststoffmischungen.** (Ind. Engng. Chem. **53**, 67–70, 1961.)

Es wird eine Methode beschrieben, die nach Art der Trübungs- oder Dickenmessung den Mischungsgrad einer Mehrkomponenten-Kunststoffmischung mißt. Das Schema der Meßapparatur und einige Schaltskizzen des elektrischen Teils der Meßeinrichtung werden angegeben. Ferner wird eine theoretische Abhandlung über die Meßmethodik vorgelegt und vor allem ein statistischer Gleichförmigkeits-Index herausgearbeitet, wobei die Frequenzverteilung, aufgetragen gegen die Lichtintensitäten, eine *Gauß*sche Kurve ergibt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Elias, H.-G. (Techn.-chem. Lab., ETH Zürich, Schweiz). **Eine Ultrazentrifugen-Zelle mit synthetischer Grenzschicht für beliebige Lösungsmittel.** (Naturwiss. **48**, 158, 1961.)

Empfohlen wird das Bauprinzip der Ventilzelle und der Ersatz des Gummiventils durch Feder mit Deckplättchen, wobei das Zwischenstück unter Umständen durch andere Materialien ersetzt werden kann und die Einrichtung so auch für hochaggressive Substanzen zugängig wird und sich auch für Polyamide und Polyäthylene eignet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Maas, A. (Zentrallab. f. angew. Übermikrosk. d. Univ. Bonn). **Zur Methodik der Verdampfungsätzung.** (Mikroskopie, Wien, **16**, 8–17, 1961.)

Das bekannte Auftreten von Abdampfungsstrukturen auf erhitzten Einkristalloberflächen wird zur Grundlage für die Entwicklung des als *Verdampfungsätzung* bezeichneten Verfahrens hochauflösender Elektronenmikroskopie von Kristallen. Indem deren Gitterbausteine entsprechend der auf der Kristalloberfläche lokal unterschiedlichen Bildungsenergie verdampfen, wird, abhängig von der

ikromorphologie der Kristalle, ein Oberflächenlief erzeugt, das elektronenmikroskopisch zur arstellung kommt. Beschrieben werden Apparar, Leistungsfähigkeit und Abhängigkeit des Verhrens von den Objekteigenschaften, dem zeitchen Temperaturverlauf bei Erhitzung und Abihlung und den Vakuumbedingungen als den einlnen Variabeln. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Mádi, I. (Inst. f. physik. Chem. d. Kossuthniv., Debrecen, Ungarn). **Abscheidung trägereier radioaktiver Atomarten unter Anwendung ner elektrochromatographischen Methode.** (Naurwiss. **48**, 155–156, 1961.)

Die hier beschriebene mit Elektrolyse komnierte Platinpulverkolonnen-Chromatographie ührt zu sehr hoher chemischer und radioaktiver teinheit und kann auch auf Atomarten, welche ı elektrolytischen Redoxprozessen neigen, anewandt werden, wenn diese als Oxide oder Perxide an der Anode abgeschieden werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ottewill, R. H. u. *D. J. Wilkins* (Dept. of Colloid ci., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Über eine ließmethode zur Teilchenzählung in kolloiden ystemen.** (J. Colloid Sci. **15**, 512–524, 1960.)

Eine Apparatur zur schnellen Bestimmung der eilchenzahl in der Volumeneinheit wird beschrieen. Die Methode besteht in der Zählung der Anahl der Teilchen, die durch eine feine Öffnung am nde eines Kapillarröhrchens in der Zeiteinheit urchfließen. Die Teilchen werden mikroskopisch eobachtet. Ein Vorteil der Apparatur liegt darin, aß diese leicht ohne Zerlegung gereinigt werden ann. Um die Genauigkeit der Methode zu demontrieren, werden Daten, die an zwei Polystyrolatices und einem monodispersen Silberjodid-Sol rhalten worden waren, wiedergegeben und mit esultaten von anderen Methoden verglichen. Die beschriebene Apparatur wurde zum Studium er Koagulation erfolgreich angewandt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Rudin, A., H. P. Schreiber u. *M. H. Waldman* Canadian Ind. Ltd., Centr. Res. Lab., McMasterille, Quebec, Canada). **Messung der Polyäthylenxydation durch thermische Differentialanalyse.** Ind. Engng. Chem. **53**, 137–140, 1961.)

Es gibt bis jetzt noch keine völlig zufriedenstellende, rasche Laboratoriumsmethode für die Messung der Reaktion zwischen Sauerstoff und Polyäthylen bei den Temperaturen, bei denen das Polyäthylen verarbeitet wird. Es wird nun eine differentielle, thermische Methode zur Messung des Oxydationsgrades beschrieben, Die Ergebnisse stimmen zufriedenstellend mit denen anderer Methoden bei vergleichbaren Temperaturen überein. Der Vorteil liegt in der raschen Ausführung bei den Arbeitstemperaturen der Polyäthylenverarbeitung.

Die Methode kann unter Umständen für die Untersuchung der Oxydationsbeständigkeit von Kunststoffen und Gummisorten unter industriell interessanten Bedingungen nützlich sein.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Sitte, P. (Bot. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Imbibition mit Gemischen von Methylenjodid und Methoxy-Essigsäure-Methylester für die Polarisationsmikroskopie.** (Mikroskopie, Wien, **16**, 18–23, 1961.)

Als Verbesserung wird zur Lösung des Methylenjodid Aceton durch den genannten Methylester $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ ersetzt, der sich außer durch niedrigen Brechungskoeffizienten (1,396) durch geringeren Dampfdruck (5 Torr.) auszeichnet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Baker, R. G. u. *A. T. Spencer* (Bell Telephone Labors. Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Strukturbedingtes Haften von Polyolefinen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 1015–1017, 1960.)

Es wird über erhaltene Bindungen zwischen Kupfer und Polyolefinen berichtet, deren Haftung mindestens zehnmal stärker ist als die nach bisher bekannten Methoden erhaltenen Bindungen. Voraussetzung ist, daß die Oberfläche, auf die das Polyolefin aufgebracht wird, eine anoxydierte, nicht völlig reine, sondern schwach legierte Kupferschicht darstellt, der Cu-Gehalt soll zwischen 85 und 90% liegen. Das Aufbringen selbst erfolgt in einem sehr einfachen Gieß- oder Preßvorgang. Der Mechanismus wird so erklärt, daß das Cu-Oxid die Polyolefine anoxydiert und dadurch polar gewordene Polyolefinmoleküle oder Teile derselben unter dem Einfluß der Fremdionen fest an der Metalloberfläche haften.

E. Best (Frankfurt a. M.)

Guthrie, J. D. u. *A. L. Bullock* (Southern Regional Res. Labor., U.S. Dept. of Agriculture, New Orleans, La., USA). **Ionenaustauscher-Cellulose für chromatographische Trennungen.** (Ind. Engng. Chem. **52**, 935–937, 1960.)

Ionenaustauscher-Cellulosen mit ähnlichen Austauscher-Eigenschaften wie Ionenaustauscherharze sind in vielen Fällen sehr brauchbar für die Chromatographie von Aminosäuren und Proteinen bis zu den Nucleinsäuren und Viren. Da sie eine wesentlich größere Oberfläche als die Harze besitzen, ist das Adsorptionsverhalten großer Moleküle für eine Trennung günstiger bei der Cellulose als bei den Harzen. Außerdem kann Cellulose in vielen Verarbeitungsformen, z. B. als Pulpe, Faser, Preßmasse oder Papier, angewandt werden. Da jedoch mit der Einführung von ionenaustauschaktiven Gruppen die Löslichkeit oder Quellbarkeit der Cellulose in wäßrigen Medien stark ansteigt, darf eine obere Grenze der Anzahl der Austauschergruppen je Celluloseeinheit nicht überschritten werden. Dadurch ist die Kapazität der Austauscher-Cellulose sehr eingeschränkt.

Es wird nun berichtet, daß es gelungen ist, die Cellulose vor oder während der Einführung austauschaktiver Gruppen zu vernetzen, wodurch bei verminderter Quellbarkeit die Kapazität beträchtlich erhöht werden konnte, ohne daß die für die weitere Verarbeitung wesentlichen physikalischen Eigenschaften der Cellulose stark verändert wurden. Für die Erreichung dieses Zweckes werden verschiedene Methoden vorgeschlagen und die Ergebnisse in Tabellen geordnet vorgelegt.

E. Best (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Ecker, R., O. Rosenthal u. *R. Clamroth* (Anwendungstechn. Abt. d. Farbenfabr. Bayer, Leverkusen). **Über den Einfluß höherer Temperaturen bei der Herstellung von Mischungen von hellen Ver-**

stärkerfüllstoffen. (Kautschuk u. Gummi **13**, WT 228–WT 234, 1960.)

Nach Erläuterung der Zusammenhänge zwischen Teilchengröße der als Füllstoff für Gummimischungen verwendeten Kieselsäure (Vulkasil S) und den Mischungseigenschaften werden die Auswirkungen steigender Mischungstemperaturen besprochen. Insbesondere wird aufgezeigt, daß die durch Heißmischen und Tempern bewirkte Verringerung des Zug-Verformungsrestes bzw. Erhöhung des Spannungswertes bei 300% Dehnung mit einer Verbesserung des Abriebwiderstandes parallel geht.

Diese Versuchsergebnisse konnten durch Reifenversuche auf dem Nürburgring bestätigt werden.

Mit Hilfe von Schnell-Zerreißversuchen gelang es, Beziehungen zwischen Laborprüfwerten und dem Reifen-Abrieb herzustellen. Bei Zerreißgeschwindigkeiten von 10000% Dehnung/S bei 100° steht die Zerreißfestigkeit von Mischungen aus verschiedenen Elastomeren mit Ruß oder Vulkasil S im Einklang mit den tatsächlichen Abriebwerten.

A. Giller (Wiesbaden)

Esser, H. u. *G. Sinn* (Anwendungstechn. Abt. d. Farbenfabriken Bayer, Leverkusen). **Über die Verstärkung von Naturlatex- und Syntheselatex-Filmen mit Kieselsolen.** (Kautschuk u. Gummi **13**, WT 126, bis WT 132, 1960.)

Durch Zusatz von transluzenten, echten kolloiden Lösungen feinverteilter Kieselsäure mit sehr großer Oberfläche (Kieselsole) zu Naturkautschuk-Latex ließen sich verstärkte Latex-Filme herstellen. Die mechanischen Werte der entsprechenden Vulkanisate werden in Tabellen und graphischen Darstellungen zusammengefaßt.

A Giller (Wiesbaden)

Göbel, G. (Mannheim). **Feste Polysulfid-Polymere.** (Kautschuk u. Gummi **13**, WT 134–WT 138, 1960.)

Die Eigenschaften der festen Polysulfid-Polymere Thiokol A, FA und ST werden besprochen. Für den praktischen Einsatz werden Richtrezepturen angegeben. *A. Giller* (Wiesbaden)

Mocker, F. (Veith-Gummiwerke AG, Höchst i. Odw.). **Polarographische Untersuchungen an mit 2-Mercaptobenzothiazol beschleunigten Vulkanisaten und deren Regeneraten als analytischer Beitrag zur Klärung des Vulkanisationsverlaufs.** (Kautschuk u. Gummi **13**, WT 187–WT 194, 1960.)

In methylalkoholischen Extrakten von Naturkautschukmischungen, Vulkanisaten und Regeneraten wurde das 2. Mercaptobenzothiazol polarographisch bestimmt. Insbesondere wurden die Einflüsse anderer Mischungsbestandteile, vor allem der Zinkverbindungen, der Sulfenamide und des Dibenzothiazyldisulfids, auf die Analysenergebnisse untersucht. *A. Giller* (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Haly, A. R. u. *M. Feughelman* (C.S.I.R.O. Wool. Res. Labors., Div. of Text. Physics, Ryde, N. S. W., Australien). **Physikalische Eigenschaften von Wollfasern bei verschiedener Feuchtigkeitsaufnahme. 1. Mitt.: Spannungsänderungen bei konstanter Dehnung, die durch Feuchtigkeitsänderungen im Verlauf der Absorption oder Desorption hervorgerufen sind.** (Text. Res. J. **31**, 131 bis 134, 1961.)

Bei den Untersuchungen wurden die Fasern um 1,5 bzw. 20% bei verschiedener relativer Feuchtigkeit gestreckt und die Änderungen der Spannung beobachtet. Je nachdem, ob man von niedrigem oder von hohem Wassergehalt her einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt sich einstellen ließ, gelangte man zu verschiedenen Ergebnissen. Theoretische Erklärungen werden auf der Basis einer Sol-Gel-Umwandlung gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Haly, A. R. u. *M. Feughelman* (C.S.I.R.O. Wool Res. Labors., Div. of Text. Ryde, N. S. W., Australien). **Physikalische Eigenschaften von Wollfasern bei verschiedener Feuchtigkeitsaufnahme. 2. Mitt.: Erholung von der Dehnung.** (Text. Res. J. **31**, 135–140, 1961.)

Bei der Rückkehr in die Ausgangslänge hängt die Geschwindigkeit des anfänglich rasch verlaufenden Vorgangs von der Spannung ab, unter der die Faser im Augenblick der Entspannung gestanden hat. Wenn ursprünglich um 20% gedehnt worden war, so nahm die Geschwindigkeit der Rückkehr in den ursprünglichen Zustand oberhalb einer relativen Feuchtigkeit von 60% besonders rasch zu. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Hessler, L. E. (Text. Res. Labors., Cotton Res. Committee of Texas, Texas Technol. Coll., Lubbock, Tex., USA). **Zusammenhang zwischen Baumwollfaser-Züchtung und Fasereigenschaften.** (Text. Res. J. **31**, 38–43, 1961.)

Von 18 Baumwollarten, die zu verschiedenen Jahreszeiten geerntet wurden, bestimmte man die Korrelation zwischen Abmessungen, physikalischen und chemischen Eigenschaften und den Umwelteinflüssen bzw. der Geschwindigkeit der Cellulosesynthese. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Mehta, R. D. u. *P. C. Mehta* (The Ahmedabad Text. Industr. Res. Assoc., Ahmedabad, Indien). **Unlöslichkeit in Kupferammoniak als ein Test für Vernetzung von Cellulose durch Kovalenzen.** (Text. Res. J. **31**, 182–184, 1961.)

Es wird darauf hingewiesen, daß Cellulose auch dann in Kupferoxidammoniak unlöslich werden kann, wenn keine Vernetzung stattgefunden hat, z. B. wenn eine Reaktion mit Acrylnitril unter bestimmten Bedingungen stattgefunden hat oder eine Pfropfpolymerisation vorgenommen worden ist. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Byatt, W. J. (Sandia Corp., Albuquerque, N. M., USA). **Die durch zufälligen Faserbruch hervorgerufenen Änderungen in der Gewichts-Verteilungsfunktion von Kunstfasern.** (Text. Res. J. **31**, 171 bis 174, 1961.)

Anschließend an eine frühere Veröffentlichung (*Byatt, W. J.* u. *J. P. Elting*, Text. Res. J. **28**, 417. 1958), die sich mit Naturfasern befaßt hatte, wird gezeigt, daß bei Kunstfasern einfachere Voraussetzungen bestehen und sich infolgedessen einfachere und klarere mathematische Zusammenhänge ergeben. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Chance, L. H., R. M. Perkins u. *W. A. Reeves* (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Formaldehyd-Behandlung teilweise gequollener Baumwolle.** (Text. Res. J. **31**, 366–376, 1961.)

Es wird einerseits eine Vernetzung mittels Formaldehyd und Salzsäure im nassen gequollenen Zustand (W.-Verfahren) beschrieben, die gute Knittererholung im *nassen* Zustand bringt und für die Trocknung auf der Leine nach dem Waschen vorteilhaft ist. Das andere (D-Verfahren), bei welchem Essigsäure, Wasser, Salzsäure und Formaldehyd angewendet wird (und welches im nur teilweise gequollenen Zustand benutzt wird), bringt gute Knittererholung im *trockenen* Zustand.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Daruwalla, E. H. u. *C. I. Peter* (Dept. of Chem. Technol., Univ. of Bombay, Bombay, Indien). **Optische Aufheller: Ihr Lichtabbau in wäßriger Lösung und auf dem Substrat und ihre die Lichtbeständigkeit schwächende Einwirkung auf Cellulose.** (Text. Res. J. **31**, 263–276, 1961.)

Geprüft wurden optische Aufheller, welche Derivate des disulfonierten Diaminostilbens und des Triazols waren. Bei Belichtung der mit optischen Aufhellern versehenen Cellulose-Gewebe im Sonnenlicht oder im Fade-Ometer wird eine Zersetzung der Aufheller beobachtet, die mit einer Abnahme der Lichtechtheit, einer Zunahme ihres Reduktionsvermögens und ihrer Löslichkeit in Kupferoxidammoniak einhergeht, wobei die rascher zersetzlichen Aufheller auch eine raschere Schwächung der Gewebe bewirken. Auch die Zersetzungsprodukte der optischen Aufheller können einen Abbau der Cellulose bewirken.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Milligan, B. u. *J. M. Swan* (Div. of Protein Chem., Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization, Parkville, Victoria, Australien). **Einige mit Hilfe von Thioschwefelsäuregruppen löslich gemachte Farbstoffe.** (Text. Res. J. **31**, 18–25, 1961.)

Vier Azofarbstoffe, in welche man Thioschwefelsäuregruppen eingeführt hatte, zeigten auf Wolle eine überraschend gute Waschechtheit. Einige derartige Farbstoffe sind durch Kovalenz an die Wolle gebunden, es kommt auch die Umwandlung in die symmetrische Disulfidform vor.

A. Sippel (Freiburg. i Br.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Husmann, K.-H. (Hygiene-Inst. d. Univ. Mainz). **Untersuchungen der Raumdesinfektion mit β-Propiolakton in Aerosolform.** (Zbl. biol. Aerosol-Forschg. **9**, 179–194, 1960/61.)

Untersucht wurde die desinfizierende Wirkung eines β-Propiolakton-Aerosols auf künstliche Keim-Aerosole von Staphylokokken und Coliphagen, die als Modellkeime dienten. Dabei wurde auch die Desinfektionswirkung des Aerosols an der Fläche geprüft. Diskutiert werden die Vor- und Nachteile der aerolisierten Substanz, besonders im Vergleich zu Formalin, sowie ihre Brauchbarkeit für die Raumdesinfektion. *E. Uhlein* (Frankfurt a. M.)

Raczkowski, J. (Poznań, Polen). **Anisotropie des Quellungsdruckes des Holzes.** (Folia Forestalia Polonica **2**, 115–134, 1960.)

Die Versuche, die auf die nach einem Verfahren von *I. M. Iwanow* (Composite Wood **3**, Nr. 5–6, 1956) vorgenommenen Bestimmungen des Quellungsdruckes gegen die Längsfasern des Holzes von Kiefer, Buche und Esche, sowie auf Ermittlung der freien Quellung und der Resistenz gegen Querdrucke beschränkt werden, sind in statistisch gesicherten Werten tabelliert und in Polardiagrammen dargestellt. Es zeigt sich nicht nur eine in der Reihe Kiefer > Esche > Buche abnehmende Verschiedenheit der Anisotropie der Quellung unter Druck gegenüber freier Quellung, sondern auch eine enge Beziehung zwischen Quellungsdruck und Druckfestigkeit. Unterschiede zwischen Anisotropie des Quellungsdruckes und Grenze plastischen Fließens bei Querbelastung der Holzblöcke beruhen auf den Ungleichheiten der Holzstruktur. In Bestätigung früherer Erfahrungen wird der tangentiale Quellungsdruck nicht immer höher als der radiale gefunden. Der *Anisotropieindex*, d. i. der Quotient aus radialem und tangentialem Quellungsdruck, tendiert zu geringstem Wert bei Kiefernholz, zu mittlerem bei zerstreutporigem, zu höchstem bei ringporigem Holz. Der Quellungsdruck in radialer Richtung scheint an vergrößerte primäre Markstrahlen gebunden zu sein. Mit dem Quellungsdruck steigen im ganzen die mechanischen Holzeigenschaften.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Hinz, W. (Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Inst. f. angew. Silicatforsch., Berlin N 4). **Elektronenmikroskopischer Beitrag zum Spiralwachstum von Dendriten.** (Naturwiss. **48**, 300–301, 1961.)

Elektronenmikrogramme der Bruchflächenabdrucke eines 1–2 Std. bei 625° getemperten Glases bestimmter Zusammensetzung zeigen, daß die Bildung von Dendriten nicht durch Lamellen-, sondern durch Spindelwachstum zustandekommt. S. auch die Mikrogramme von kristallisiertem Fensterglas bei Erwärmung auf 840° von *Y. Murakami* (Res. Lab., Asaki Glass Co., Ltd., Kyoto) bei *E. Suito*, The World through the Electron Microscope, S. 40 (Tokyo 1960, Mitsuno Printing Co.).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Otto, W. E. (Res. Lab. Owens Corning Fiberglas Corp., Granville, Ohio, USA). **Verdichtungseffekte in Glasfasern.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 68–72, 1961.)

Glasfasern (Handelsware) haben gegenüber dem gleichen getemperten massiven Glas abweichende Eigenschaften: Höhere Zerreißfestigkeit, geringere Dichte, niedrigeren *Young*schen Modul, geringeren Brechungsindex, geringere thermische Leitfähigkeit, geringere spezifische Wärme. Werden die Glasfasern jedoch einer nachträglichen Wärmebehandlung unterworfen, so nähern sich ihre Eigenschaften denjenigen des massiven Glases. Wegen der dabei größer werdenden Dichte wird diese Erscheinung „Verdichtung" genannt. Die vorliegende Arbeit gibt die Angleichung der erwähnten Eigenschaften in Form von Kurven.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Smith, G. H. u. *G. E. Rindone* (Dept. of Ceramic Technol., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Hochtemperatur-Energiebeziehungen in Alkaliboraten: Binäre Alkaliboratver-**

bindungen und ihre Gläser. (J. Amer. Ceram. Soc. 44, 72–78, 1961.)

Von $Li_2O \cdot 2\,B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4\,B_2O_3$ und $K_2O \cdot 4\,B_2O_3$ und ihren Gläsern werden zwischen 25 und 1100° Wärmeinhalt, Entropie, Lösungs- und Schmelzwärme bestimmt. Die Schmelzwärme (Basis 1 g-Atom Sauerstoff) folgt, wie bei den Chloriden und Nitraten, der Reihe Li > Na > K. Der geringe Wert der Energiedifferenz von Glas und Kristall bei 25° von 0,11 cal je Grad je Gramm 0 für $Na_2O \cdot 2\,B_2O_3$ wird als Hinweis dafür angesehen, daß nur geringe Strukturunterschiede zwischen glasigem und kristallinem Material vorhanden sind. Die Änderung der freien Energie bei der Reaktion Kristall → Glas folgt dagegen der Reihe Li > K > Na.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Stüpel, H. u. *F. Koch* (Lab. d. Seifenfbr. Hochdorf). **Die Korrosion von Zink durch neuzeitliche Waschmittel.** (Werkst. Korros. 11, 33–39, 1960.)

Der Einfluß von Seifenwaschmitteln und Syndets auf die Korrosion von Zink wurde unter besonderer Berücksichtigung der Härtebildner des Wassers untersucht. Nach einer Labortestmethode wurde die korrodierende Wirkung zahlreicher Waschmittelkomponenten und damit aufgebauter Waschmittel ermittelt. Verschiedene Substanzen wurden auf ihre inhibierende Wirkung in einem Standard-System in hartem und weichem Wasser geprüft, und der Einfluß von mehrfachen Einwirkungen frischer Flotten auf Zink wird diskutiert. In den Waschmitteln üblicher Zusammensetzung zeigen die polymeren Phosphate die stärkste Korrosion, die nur durch die Kombination dieser Phosphate mit Bleichmitteln (Natriumperborat) deutlich übertroffen wird. *F. Peters* (Hagen/W.)

Stüwe, H.-P. (Inst. f. allg. Metallkde. u. Metallphys. a. d. Rhein.-Westf. Techn. Hochsch., Aachen). **Texturbildung bei der Primärrekristallisation.** (Z. Metallkde. 52, 34–44, 1961.)

Nach ihrer Orientierungsbeziehung zur verformten Matrix werden drei Gruppen von primären Rekristallisationstexturen unterschieden: „graue" Texturen, „beibehaltene" Texturen und Texturen mit einer neuartigen Orientierung. Die Deutung dieser Texturen unter verschiedenen theoretischen Voraussetzungen wird diskutiert. Dabei werden verschiedene Modelle über Orientierungskeimbildung, Wachstumsauslese und Rekristallisation „in situ" erörtert. Am Beispiel der Aluminiumbleche wird die Deutung des techn. Problems dargestellt. Diese Betrachtungen lassen sich nicht vorbehaltlos auf Drahttexturen übertragen.

F. Peters (Hagen/W.)

Troost, A. (Aachen) u. *K. Hölling* (Köln). **Bemerkungen über einige plastizitätstheoretische Grundlagen des Bandwalzens und eine vereinfachte Berechnung der Fließscheidenlage.** (Z. Metallkde. 52, 95–100, 1961.)

Unter Zugrundelegung der dynamischen und kinematischen Zustandsgrößen, die den mechanischen Zustand eines Bandelementes im Walzspalt beschreiben, werden Formulierung und Ermittlung der Werkstoffanstrengung, die oft genau mit „Formänderungsfestigkeit" bezeichnet wird, besprochen. Durch einen neuen Lösungsansatz für die Differentialgleichung des Bandwalzens kann die Spannungsverteilung im Walzspalt unter Einbeziehung von Gleit- bzw. Haftreibung für die praktische Anwendung besonders einfach durchgeführt werden. Danach berechnete Größen werden mit anderen Berechnungsmethoden und mit Versuchsergebnissen an Aluminium und Stahl verglichen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Winter, H. u. *H. Meckelburg* (Braunschweig). **Zum Entwicklungsstand des Metallklebens.** (Metall 15, 187–199, 1961.)

Unter Zugrundelegung von 64 Originalarbeiten wird versucht, ein abgerundetes Bild vom derzeitigen Entwicklungsstand des Metallklebens zu entwerfen. Es liegen genügende Kenntnisse und Erfahrungen für eine erfolgreiche Anwendung vor. Die theoretischen Grundlagen sind allerdings noch nicht völlig befriedigend geklärt. Naturgemäß müssen auch die Erfahrungen über die physikalisch-chemische Beständigkeit der Metallklebverbindungen für lange Zeiträume noch erweitert werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Volkov, G. I. u. *D. Ja. Gusakova.* **Über Amalgamschäume.** (Kolloidnyj Žurnal [russ.] 21, Nr. 4, 413–414, 1959.)

Es sind Versuche durchgeführt zur Klärung des Einflusses von Beimengungen auf die Bildung von Amalgamschäumen, die oft bei Kontakt von Natriumamalgam mit wässerigen Lösungen beobachtet werden. Es wird zu 40 ml von einem 0,1–0,5%igen Natriumamalgam 0,5 l n-NaOH-Lösung, die mit dem zu untersuchenden Salz vermengt ist, zugesetzt und im Laufe des Tages die Amalgamoberfläche beobachtet. Untersucht wurde der Einfluß einer Anzahl von Metallsalzen. Dabei zeigte sich, daß Amalgamschaum sich nur beim Zusatz von Cr-Salzen (bei einer Konz. von 0,0002 g/l) bildet. Der erhaltene Schaum, der oft die ganze Oberfläche des Amalgams bedeckt, wird bei Erschütterung oder auch im Ruhezustand nach Abtrennung des Natriums aus dem Amalgam leicht zerstört. *A. Stoimenoff* (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEUERSCHEINUNGEN 1961

CHEMIE

Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen

Von Z. G. Szabó - Szeged
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 6)
XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur

Von H. Strehlow - Göttingen
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 7)
Etwa XII, 208 Seiten mit 94 Abb. 1961. Kart. ca. DM 28,—

PHYSIK

Einführung in die Ramanspektroskopie

Von J. Brandmüller - Bamberg und H. Moser - München
Mit einem Geleitwort von Sir C. V. Raman - Bangalore
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 70)
Etwa XVI, 480 Seiten mit 193 Abb. und zahlr. Tab. 1961. Ganzleinen ca. DM 84,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von W. Brügel - Ludwigshafen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)
3. Auflage. Etwa XVI, 440 Seiten mit 195 Abb. 1961. Ganzleinen ca. DM 60,—

BIOCHEMIE

Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels

Vorträge und Diskussionen der Internationalen Expertentagung zu Wien 1960
Herausgegeben von W. Auerswald - Wien
(Supplementum 1 zur Zeitschrift für Ernährungswissenschaft)
VIII, 156 Seiten mit 23 Abb. und 3 Tab. 1961. Kart. DM 36,—
(für Bezieher der Zeitschrift DM 30,—)

BIOLOGIE

Grundlagen der Insektenpathologie

Viren-, Rikettsien- und Bakterien-Infektionen
Von A. Krieg-Darmstadt
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 69)
XVIII, 304 Seiten mit 33 Abb., 3 Schemata und 6 Tab. 1961. Ganzleinen DM 65,—

Viruskrankheiten des Menschen

unter besonderer Berücksichtigung der experimentellen Forschungsergebnisse
Von E. Haagen - Tübingen
In 2 Bänden. Das Werk erscheint in ca. 22 Lieferungen zu je etwa 112 Seiten. 1961.
Subskriptionspreis pro Lieferung DM 24,—. Der Bezug der ersten Lieferung verpflichtet zur Abnahme des Gesamtwerkes.

Gewerbehygiene und Klinik der Kieselgursilikose

Von E. Wende - Hannover
(Beihefte zum Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz, Heft 6)
Etwa VIII, 130 Seiten mit 42 Abb. 1961. Kart. ca. DM 24,—

IMMUNOLOGIE

Immunohämatologie

Von F. Scheiffahrt und W. Frenger-Erlangen
(Fortschritte der Immunitätsforschung, Band 3)
XV, 176 Seiten mit 34 Abb., 4 Schemata und 13 Tab. 1961. Kart. DM 36,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

23 Oct 58
TEE LIBRARY

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder

Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:

Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung. Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen. Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**

Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany